HANDBUCH

der

elektrolytischen (galvanischen)

Metallniederschläge

(Galvanostegie und Galvanoplastik)

mit Berücksichtigung der Kontaktgalvanisierungen, Eintauchverfahren, des Färbens der Metalle, sowie der Schleif- und Poliermethoden

von

Dr. GEORG LANGBEIN.

Fünfte, auf Grund neuester Anschauungen und Beobachtungen vollständig umgearbeitete Auflage.

Mit 155 Abbildungen.



LEIPZIG, 1903.

Verlag von Julius Klinkhardt.

Meinen

treuen Mitarbeitern

im Hause Dr. G. LANGBEIN & Co.

gewidmet.

Vorwort zur ersten Auflage.

Das vorliegende Handbuch verdankt seine Entstehung den vielseitig ausgesprochenen Wünschen zahlreicher Geschäftsfreunde nach einem vollständigeren Instruktionsmittel für ihre Arbeiten, welches in gedrängter Form, jedoch ohne die Theorie ganz beiseite zu lassen, nur geprüfte und bewährt gefundene Galvanisierverfahren mit Bädern von bewährter Zusammensetzung nebst der auf unsern Erfahrungen basierenden Anleitung erhalten soll.

Wir sind nicht leichten Herzens an die Erfüllung dieser Wünsche gegangen, denn einmal existiert bereits eine ziemlich grosse Anzahl Handbücher der Galvanostegie und Galvanoplastik, andernteils ist es eine schwierige Aufgabe, das grosse Gebiet der galvanischen Niederschläge in gedrängter, übersichtlicher Kürze behandeln, und doch auch wieder alles einigermassen Wichtige aufnehmen zu sollen, um den Anforderungen Vieler nach Möglichkeit gerecht zu werden.

Wenn wir trotzdem uns zur Herausgabe dieses Handbuches entschlossen haben, so war dafür in erster Linie die Erwägung entscheidend, dass eine Anzahl der bestehenden Fachbücher neben viel Brauchbarem auch manches Unbrauchbare enthalten, welches oftmals aus Zeitschriften, Monatsberichten u. a. ohne Zusammenhang herausgerissen, in die Handbücher übergegangen ist, ohne dass eine eigene kritische Prüfung solcher Vorschriften, welche die Unbrauchbarkeit erwiesen haben würde, seitens der Autoren stattgefunden hätte. Solche unbrauchbare und unsichere Vorschriften verwirren aber nicht nur den Anfänger, sondern auch den schon Geübteren und schädigen ihn an seiner Zeit und seinem Geldbeutel.

Andernteils existieren Handbücher, die sich durch Einseitigkeit infolge Empfehlung bestimmter Firmen und Fabrikate auszeichnen, während eine dritte Kategorie für frühere Verhältnisse sehr brauchbarer Werke, nicht den Fortschritten der Neuzeit Rechnung trägt, und somit als zum Teil veraltet zu bezeichnen ist. Dies bezieht

sich besonders auf die in diesen Büchern gänzlich fehlende Berücksichtigung der Stromverhältnisse. Seitdem die Entwickelung der dynamoelektrischen Maschinen wichtige Fortschritte gemacht hat und man mit den Resultaten, die uns die Maschinen der Neuzeit für die galvanischen Prozesse liefern, in jeder Beziehung zufrieden sein kann, hat auch das Bedürfnis nach genauen und dabei handlichen Messinstrumenten seine Rechnung gefunden und durch diese Messinstrumente ist es ermöglicht worden, für die Stromverhältnisse, die ein galvanisches Bad erfordert, bestimmte Normen aufzustellen, die das gute Resultat von vornherein gewährleisten. Während der Galvaniseur früher die geeignete Stromstärke für die Niederschläge auf empirische Weise durch zeitraubende Versuche feststellen musste, ist man heute, unter Berücksichtigung dieser festgestellten Verhältnisse und mit gut funktionierenden Messinstrumenten ausgestattet, in der Lage, ohne weiteres schöne und zweckentsprechende Niederschläge der verschiedensten Metalle herzustellen, der Galvanisierbetrieb ist also ein durchaus sicherer geworden.

Wir sind bemüht gewesen, diese auf die Stromverhältnisse Bezug habenden Daten nach eigenen Messungen so vollständig als möglich anzuführen, wie auch nur Formeln für die verschiedenen, Bäder anzugeben, die durchaus zuverlässige Resultate liefern; bei den meisten Bädern ist eine kurze Kritik ihrer Wirkungweise und Vorteile für bestimmte Zwecke angefügt worden, wodurch der Galvaniseur und Fabrikant in die Lage gesetzt ist, das für seine speziellen Zwecke passendste Bad auswählen zu können. Bei einigen Formeln, welche von uns nicht geprüft werden konnten, ist dies besonders bemerkt und es sind diese nur unter Vorbehalt aufgenommen worden.

Das Handbuch ist demnach zunächst für den Praktiker bestimmt; er wird Rat und Auskunft für die Behandlung der Waren im Bade, sowie vor und nach dem Galvanisieren finden. Es sind deshalb auch die Schleif- und Poliermethoden mit den dafür gebräuchlichen Maschinen und Materialen besprochen worden.

Wir haben uns ferner nicht nur auf die Formeln für die zum Niederschlagen mit Hilfe des Stromes dienenden Bäder beschränkt, sondern ebenfalls die zur Kontaktgalvanisierung und den Eintauchverfahren geeigneten Formeln, wie auch die sicheren Verfahren zum Färben (Patinieren, Oxydieren) der Metalle aufgenommen.

Wenn auch die historische Entwickelung und die Theorie der galvanischen Prozesse, sowie die Fundamental-Erscheinungen und -Gesetze kurz angeführt wurden, so hat uns hierbei die Überzeugung

geleitet, dass viele Praktiker den Wunsch hegen, über diese Grundzüge klar zu werden, um mit Hilfe dieser Kenntnis die gegebenen Regeln besser verstehen und ausführen zu lernen.

Die in den meisten Handbüchern ausführlich besprochenen Methoden zur Darstellung der zum Galvanisieren Verwendung findenden Salze und Präparate haben wir aus dem Grunde fortgelassen, weil alle diese Präparate in zweckentsprechender Beschaffenheit von den Chemischen Fabriken viel billiger bezogen werden können, als sie der Einzelne in kleinen Mengen selbst darstellen kann, selbst wenn er mit den nötigen Apparaten ausgestattet sein sollte.

Um die Herstellung des Handbuches nicht unnötig zu verteuern, sind wir genötigt gewesen, einige Abbildungen aus unseren Preislisten zu verwenden, und bitten den Leser aus der Tatsache, dass diese Abbildungen mit unserer Firma versehen sind, nicht Reklameabsichten abzuleiten und uns unterzuschieben, die uns bei Veröffentlichung dieses Werkchens völlig fern liegen.

Es war unser Bestreben, den Inhalt für den Leser, wie auch für die fortschreitende Entwickelung der Galvanisierkunst nutzbringend zu gestalten, möge das Handbuch deshalb eine freundliche Aufnahme finden. Unsere Leser aber bitten wir durch Mitteilung ihrer Erfahrungen, die s. Z. unter Angabe der Autoren benutzt werden sollen, auch ihrerseits beizutragen, dass diese Fachwissenschaft immer weiterer Vollkommenheit entgegengeführt werde.

Leipzig, im Mai 1886.

Der Verfasser.

Vorwort zur fünften Auflage.

Bereits für die im Jahre 1898 erschienene vierte Auflage hatte Verfasser eine vollständige Umarbeitung des Handbuches beabsichtigt, welche durch die neueren Anschauungen und Lehren über die Entstehung des galvanischen Stromes in den Elementen, das Wesen und die Eigenschaften der Elektrolyte u. s. w., wie wir sie Arrhenius, Hittorf, van't Hoff, Ostwald, Nernst u. a. verdanken, nötig erschien.

Leider verhinderte die vielseitige geschäftliche Tätigkeit des Verfassers die rechtzeitige Fertigstellung, so dass erst die fünfte Auflage die neuen Theorien, soweit sie zum allgemeinen Ver-

ständnisse elektrolytischer Vorgänge dienen, berücksichtigt. Wir haben es als nötig erachtet, den elektrotechnischen Fundamentalsätzen einen etwas breiteren Raum zu gewähren, den Grundbegriffen der Chemie ein besonderes Kapitel zu widmen und die Theorie der Elektrolyse selbst etwas ausführlicher zu behandeln, ohne jedoch über dasjenige Mass hinaus zu gehen, weches uns der Zweck des Handbuches, ein Ratgeber für den Praktiker zu sein, vorschreibt.

Selbstverständlich sind alle wichtigen Neuerungen in der Elektrolyse der Metalllösungen, z. B. die Herstellung sehr starker Nickelniederschläge, die Schnellvernickelung, die galvanische Verzinkung u. a. nach ihrem jetzigen Stande berücksichtigt, Verbesserungen bekannter Verfahren aufgenommen und es sind die Stromdichten und Stromspannungen für die gebräuchlichsten Bäder, deren Zusammensetzungen z. T. auf Grund weiterer praktischer Erfahrungen Abänderungen erfuhren, neu bestimmt worden.

Im Kapitel „Galvanoplastik" haben wir die neuesten Arbeitsmethoden, besonders die „Schnellgalvanoplastik" ausführlich nach eigenen Beobachtungen behandelt, den jetzigen Stand der Galvanoplastik in Nickel und Stahl beschrieben und die vervollkommneten Hilfsmaschinen in Wort und Bild vorgeführt.

Um ein leichteres Auffinden zu ermöglichen sind in dieser Auflage alle durch Kontakt, durch Eintauchen und Ansieden erzeugbaren Niederschläge nicht wie früher bei den betreffenden Metallen, sondern in einem besonderen Kapitel besprochen worden, in welchem ebenfalls die neuen Angaben anderer Autoren, wie auch die im eigenen Laboratorium gemachten Erfahrungen berücksichtigt sind.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle Herrn Dr. F. Neubeck, dem ich vielfache Anregungen verdanke, für seine Hilfe und die beim Lesen der Korrektur geleistete Unterstützung meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Leipzig, Januar 1903.

Dr. G. Langbein.
K. Sächs. Hofrat.

Inhaltsverzeichnis.



Verzeichnis der Illustrationen.



I. Allgemeiner historischer Teil.

Wenn man einen historischen Überblick über die Entwickelung der Elektrolyse, d. i. der Ausscheidung eines Metalles oder einer Metallegierung aus der Lösung seiner Salze durch den elektrischen Strom geben will, so wird man jene einfache Ausscheidung unberücksichtigt lassen können, welche erfolgt, wenn man ein Metall in die Auflösung eines anderen Metalles eintaucht. Dem Alchymisten Zosimus war die letztere Abscheidung wohl bekannt, und beschrieb derselbe die Ausfällung von Kupfer aus seinen Auflösungen durch Eisen, während Paracelsus von der Versilberung des Kupfers durch Eintauchen in eine verdünnte Silberlösung spricht.

Vor der Entdeckung des elektrischen Kontaktstromes durch Ludwig Galvani in Bologna im Jahre 1789 konnte von einer wissentlichen Metallabscheidung durch Elektrizität an und für sich keine Rede sein, und erst 1799 gelang es Alexander Volta in Pavia, die Entdeckung Galvanis in ihren Ursachen zu erkennen. Galvani beobachtete, dass ein Froschschenkel durch die Entladung einer Elektrisiermaschine in starke Zuckungen versetzt wurde, und versuchte, diese Zuckungen auch durch den Einfluss der atmosphärischen Elektrizität zu erhalten; zu diesem Zwecke hing er die Schenkel frisch getöteter Frösche mittels metallischer Haken an einem eisernen Balkongeländer auf, und zwar waren die Schenkel derart präpariert, dass die Schenkelnerven ganz bloss lagen und die unteren Glieder nur durch sie mit den oberen Wirbelknochen zusammenhingen. Galvani hatte den kupfernen Haken zum Aufhängen in der Wirbelsäule befestigt und beobachtete nun jedesmal eine Zuckung des Schenkels, sobald als dieser mit dem eisernen Geländer des Balkons in Berühung kam; er gab diese Umstände genau an und unterschied diese Zuckungen auf das bestimmteste von den konvulsivischen Zuckungen getöteter Tiere, geriet aber mit seiner Erklärung der Tatsache, dass diese Zuckungen durch eine Flüssigkeit hervor-

gebracht würden, welche in den Nerven ihren Sitz habe und durch den metallischen Leitungsbogen auf die Muskeln überströme, auf Abwege. Überall in Deutschland, England und Frankreich beeilten sich namhafte Gelehrte, die Versuche Galvanis zu wiederholen, in der Hoffnung, im Organismus eine Flüssigkeit zu entdecken, die sie sich als Lebensprinzip dachten, aber Volta, einem Manne von klarem Geiste, war es vorbehalten, Licht in die bis dahin herrschende Dunkelheit zu bringen. Er beobachtete und erkannte bald während seiner mit unermüdlichem Fleisse wiederholten Versuche, dass ein Umstand ganz übersehen worden war, nämlich der, dass es zur Erzielung starker Wirkungen beim Froschschenkelexperiment, also starker Zuckungen, absolut erforderlich ist, dass der Leitungsbogen, welcher die Nerven und Muskeln verbindet, aus zwei verschiedenartigen Metallen bestehen muss, die miteinander in Kontakt geraten und folgerte hieraus, dass das die Zuckungen hervorbringende Agens keine Nervenflüssigkeit sei, sondern dass dieses Agens durch die Berührung, den Kontakt, zweier Metalle entwickelt werde, und erkannte die Identität dieses Agens mit der Elektrizität der Elektrisiermaschine.

Aus dieser Entdeckung ging nun die Konstruktion der Voltaschen Säule hervor. Derselbe Gelehrte erkannte, dass man die Entwickelung der Elektrizität steigern könne, wenn man in gleicher Ordnung zwei verschiedene Metallplatten und feuchte Pappen- oder Filzscheiben aufeinander legend zu einer Säule aufbaut. Verschiedene Übelstände, die die Wirkung der Säule schwächten, so z. B. dass durch den Druck die feuchten Scheiben bald ausgepresst und trocken wurden, und dass, wenn die Flüssigkeit von den oberen Scheiben herabfloss, eine leitende Verbindung zwischen den verschiedenen Plattenpaaren hergestellt wurde, führten daher zur Konstruktion des ersten galvanischen Elements, welches in dem sogen. Trogapparat, aus quadratischen Platten von Kupfer und Zink bestehend, die miteinander verlötet, derart in einem Holzkasten parallel zueinander gestellt und befestigt waren, dass zwischen jedem Plattenpaare eine Art Trog, der mit angesäuertem Wasser gefüllt, gebildet wird, verkörpert ist.*)

Am 2. Mai 1800 gelang es Nicholson und Carlisle, das Wasser durch Elektrolyse in Wasserstoff und Sauerstoff zu zerlegen,

*) Nach neueren Forschungen von Prof. Ostwald ist Joh. Wilh. Ritter in Jena als der Begründer der Elektrochemie zu betrachten.

im nächsten Jahre fand Wollaston, dass, wenn ein Stück Silber mit einem elektropositiven Metalle, z. B. Zink verbunden in eine Lösung von Kupfervitriol getaucht wird, sich das Silber mit Kupfer von solcher Festigkeit überzieht, dass der Niederschlag die Behandlung mit dem Polierstahle verträgt.

1803 untersuchte Cruishanks das Verhalten der Lösungen von Höllenstein, Kupfervitriol, Bleizucker und mehrerer anderer Metallsalze gegen den galvanischen Strom und ermittelte hierbei, dass die Metalle durch denselben vollständig aus ihren Lösungen abgeschieden werden und man diesen Weg zur Analyse von Metallverbindungen einschlagen könne. Wenn man diese Angaben von Cruishanks liest, begreift man in der Tat nicht, dass dieser Weg erst 70 Jahre später durch Luckow u. a. eingeschlagen wurde, seit deren Untersuchungen sich die elektrolytische Abscheidung der Metalle in der Analyse mächtig entwickelte.

Brugnatelli ist das erste positive Resultat der galvanischen Metallüberziehung zu verdanken, welcher 1805 silberne Medaillen vergoldete, indem er diese mit dem negativen Pole der Säule durch Kupferdraht verband und in eine Goldlösung von Knallgold in Cyankalium tauchte, während er am positiven Pole ein Stückchen Metall in die Lösung hing; er beobachtete dabei auch, dass sich die positive Platte auflöste, wenn dieselbe aus einem oxydabeln Metalle bestand.

Als wichtige Entdeckung ist die im Sommer 1807 durch Davy erfolgte Zersetzung der Alkalien durch den Strom zu betrachten, insofern er dabei die Metalle Kalium und Natrium fand. Er brachte das zu zersetzende Kalihydrat in eine mit dem negativen Pole verbundene Platinschale, während der positive Pol das Kali berührte, und bewirkte dessen Zersetzung durch einen sehr starken elektrischen Strom.

Im Jahre 1820 fand Prof. Oersted in Kopenhagen, dass der elektrische Strom die Magnetnadel aus ihrer Richtung ablenkt. Man wusste schon lange, dass kräftige elektrische Entladungen die Magnetnadel affizieren; z. B. hatte man beobachtet, dass Kompassnadeln von Schiffen, die vom Blitze getroffen waren, ihre Eigenschaft verloren, den Nordpol zu indizieren, und mehreren Physikern, unter ihnen auch Franklin, war es gelungen, die gleichen Erscheinungen durch starke Entladungen von der Elektrisiermaschine aus hervorzubringen; aber man begnügte sich mit der Annahme, dass der elektrische Schlag mechanisch wie der Schlag eines

Hammers wirkte. Erst Oerstedt erkannte, dass die Elektrizität im Zustande der Bewegung sein muss, um auf den Magnetismus zu wirken, und es führte diese Erkenntnis zur Konstruktion des Galvanoskops (fälschlich Galvanometer genannt), eines Instrumentes, welches dem Galvaniseur darüber Auskunft gibt, ob seine Elemente oder sonstige Stromquelle Strom erzeugen oder nicht, und ihn bis zu einem gewissen Grade auch die Intensität seiner Stromquelle erkennen lässt.

Ohm entdeckte 1827 das nach ihm benannte Gesetz, dass die Stromstärke proportional ist der elektromotorischen Kraft, d. i. der elektrischen Spannung, welche den Strom in Bewegung setzt, und umgekehrt proportional dem Widerstande, mit welchem Gesetze wir uns im theoretischen Teile noch näher zu befassen haben.

Der Ohmschen Entdeckung folgte im Jahre 1831 die wichtige Entdeckung der elektrischen Induktion durch Faraday. Unter Induktion versteht man die Erzeugung eines elektrischen Stromes in einem geschlossenen Leiter, welcher in nächster Nähe eines stromführenden Drahtes sich befindet. Faraday fand ferner, dass der im Nebendrahte induzierte Strom nicht andauernd ist, denn die Magnetnadel kehrte nach einigen Schwingungen auf ihren Standpunkt zurück, den sie einnahm, ehe durch den stromführenden Draht ein Strom geleitet wurde; dagegen schlug die Nadel nach entgegengesetzter Richtung aus, wenn der Strom unterbrochen wurde. Es zeigte sich hieraus, dass durch einen Strom in einem benachbarten geschlossenen Leiter im Momente der Entstehung ein Strom erzeugt wird, im Momente der Unterbrechung des Stromes aber ein Strom von entgegengesetzter Richtung auftritt.

Auf dieser Tatsache fussend konstruierte Pixii in Paris ein Jahr später, also 1832, die erste elektromagnetische Induktionsmaschine.

Das Faradaysche elektrolytische Gesetz von der Proportionalität der Stromstärke und der chemischen Wirkung, und dass die Quantitäten der verschiedenen Substanzen, die aus ihren Verbindungen durch denselben Strom abgeschieden werden, ihrem chemischen Äquivalente proportional sind, ist 1833 aufgestellt und bewiesen worden, und gründete hierauf Faraday die Messung der Stromstärke durch die chemischen Zersetzungen, wie beispielsweise des Wassers im Voltameter.

Von praktischen elektrochemischen Entdeckungen fallen noch in das Jahr 1826 die Erzeugung irisierender Farben durch Nobili, nach dem dieselben als Nobilische Farben benannt wurden und welcher Prozess noch heute vielfach ausgeführt wird, ferner die Darstellung der Amalgame von Kalium und Natrium durch Bird 1835.

Das Jahr 1838 ist dasjenige, von welchem an man die eigentliche Galvanoplastik datieren muss. Im Frühjahre 1838 machte Jacoby der Petersburger Akademie der Wissenschaften unter Vorlegung von Proben Mitteilung, dass sich mittels des galvanischen Stromes Kopien von Medaillen und anderen Gegenständen anfertigen liessen. Wir müssen daher Jacoby als den Vater der Galvanoplastik betrachten, insofern er der erste war, welcher die Nutzanwendung der bis dahin gemachten Entdeckungen erkannte und praktisch ausführte. Obgleich seine Arbeiten in der englischen Zeitschrift The Athenaeum am 4. Mai 1839 veröffentlicht wurden, während Spencer erst im September desselben Jahres mit Mitteilungen über den galvanoplastischen Prozess hervortrat, beanspruchte der letztere die Priorität der Entdeckung, und ihm gesellte sich Jordan zu, der ebenfalls den Ruhm der Erfindung für sich in Anspruch nahm. Die Palme wurde aber nach sorgfältiger Prüfung der betreffenden Schriftstücke durch Gore mit vollem Rechte, und ohne anderen Prätendenten zu nahe zu treten, Jacoby zuerkannt, welche Entscheidung unter Angabe des Wortlautes der betreffenden Schriftstücke in Gores Art of Metallurgy niedergelegt ist.

Von Jacoby war nun der Weg eröffnet, die bis dahin theoretisch betriebenen Experimente praktisch nutzbar zu machen und es traten von diesem Momente an Stelle der entdeckenden Forscher entdeckende Geschäftsleute, welche sich den Wert ihrer Entdeckung durch Patente sichern. Deutschland, welches sich bis hierher ruhmreich beteiligt hatte, tritt bezüglich der geschäftsmässigen Ausnützung für längere Zeit gänzlich zurück und überlässt die Führung den Engländern und Franzosen, welche sich mit Eifer auf die Verwertung der neuen Branche und ihre Ausbreitung werfen. Unter ihnen zeichneten sich ganz besonders Gebrüder Elkington in Birmingham, deren Etablissement noch heute in Flor steht, und de Ruolz in Paris aus.

Man konnte nun wohl von einem metallischen Gegenstande auf galvanoplastischem Wege Kopien machen, die Anwendung dieses Verfahrens blieb aber eben auf metallische Objekte, deren Form

sich diesem Prozesse günstig zeigte, beschränkt, bis es 1840 Murray gelang, auch nichtmetallischen Flächen, also Nichtleitern des elektrischen Stromes, durch Überziehen mit Graphit die Eigenschaft zu erteilen, den galvanischen Strom fortzuleiten und dadurch die Abnahme galvanoplastischer Kopien von Holzschnitten, Gipsabdrücken u. s. w. zu ermöglichen.

1834 importierte der Reisende Dr. Montgomery Proben von Guttapercha, und man erkannte bald, dass sich dieses Material vorzüglich zur Herstellung von negativen Abformungen der Originale, welche galvanoplastisch reproduziert werden sollten, den sogen. Matrizen, eigne. Zur Herstellung dieser Matrizen verwendete man entweder Wachs oder Gipsabgüsse, und diese sind neben Guttapercha bis auf den heutigen Tag für den genannten Zweck im Gebrauch geblieben.

Man hatte nun zwar gelernt, dicke Ablagerungen von Kupfer zu erzielen, während die Niederschläge von Gold und Silber nur in ganz dünnen Lagen zu erhalten gewesen waren. Durch die Beobachtung Scheeles über die Löslichkeit der Cyanverbindungen von Gold und Silber in Cyankalium veranlasst, versuchte Wright, der Mitarbeiter Elkingtons, im Jahre 1840 derartige Lösungen zu Gold- und Silberniederschlägen zu verwenden und fand, dass sich die aus diesen Lösungen erzeugten Niederschläge bis zu jeder gewünschten Stärke entwickeln liessen. Der Gebrauch dieser Lösung von Metallcyanüren in Cyankalium hat sich bis heute siegreich behauptet und sind die damit erzielten Resultate nicht übertroffen worden.

Aus demselben Jahre datiert das Patent auf die Abscheidung von Nickel aus der Lösung des salpetersauren Nickeloxyds, ohne jedoch irgend grössere Beobachtung zu finden und zwar wohl deshalb, weil gerade die Nickelabscheidung aus der Nitratlösung am unvollkommensten und für die Praxis am wenigsten geeignet ist.

Eine grosse Anzahl wertvoller Entdeckungen über die Abscheidung von Antimon, Platin, Gold, Silber, Eisen, Blei, Kupfer und Zink ist Smee zu verdanken, der bei Veröffentlichung seiner Versuche 1841 für die elektrochemische Metallabscheidung die Bezeichnung „Elektrometallurgie" einführte.

1842 wies Professor Böttger in Frankfurt nach, dass sich dichte und glänzende Ablagerungen von Nickel aus dessen Doppelsalz, schwefelsaurem Nickeloxydul mit schwefelsaurem Ammoniak,

sowie aus der ammoniakalischen Lösung des schwefelsauren Nickeloxyduls erhalten liessen und dass diese Niederschläge infolge der Eigenschaften des Nickels, nämlich geringer Oxydierbarkeit, grosser Härte und eleganten Aussehens, einer sehr vielseitigen Anwendung fähig seien. Auch die Böttgerschen Mitteilungen kamen in Vergessenheit, und erst als die Amerikaner in späteren Jahren die Ausführung der Vernickelung praktisch in die Hand nahmen, erinnerte man sich in Deutschland der Arbeiten Böttgers auf diesem Gebiete. Von demselben Forscher folgten dann noch Vorschriften zum Überziehen von Metallen mit Eisen, Kobalt, Platin und verschiedenen Patinas.

In demselben Jahre gelang de Ruolz zuerst die galvanische Abscheidung von Metallegierungen, z. B. Messing, aus den Auflösungen der gemischten Metallsalze, und 1843 fand die erste Anwendung einer thermo-elektrischen Säule durch Poole statt.

Es sind nun in den folgenden Jahren eine Unmasse Verbesserungen der bestehenden Verfahren zu verzeichnen, ohne dass jedoch sich unter diesen Verbesserungen wirklich epochemachende Arbeiten befinden; dagegen fällt in diese Zeit das Bestreben, die Faradayschen Entdeckungen durch Konstruktion magnet-elektrischer Maschinen für die Praxis nutzbar zu machen.

Seit 1854 versuchten Christofle & Co. ihre Batterien durch magnetelektrische Maschinen zu ersetzen und verwendeten die von der Alliance-Companie konstruierten Maschinen, die sich indes hinsichtlich ihrer Leistung nicht bewährten und deren Preis im Verhältnis zur Leistung ein ganz exorbitant hoher war. Die bei dieser von Wilde konstruierten grossen Maschine eintretende Erhitzung derselben während des Betriebes machte häufige Unterbrechung desselben nötig, so dass diese Konstruktion sich nicht einbürgern konnte. 1860 verwendete Pacinotti statt des Cylinders den nach ihm benannten Ring, um den der Induktionsdraht in Bündeln gewickelt war und der für viele Maschinen späterer Konstruktion mit mehr oder weniger Abänderung typisch geworden ist. Bei allen diesen Konstruktionen von Maschinen hatte man Stahlmagnete verwendet, und da deren Magnetismus nicht konstant war, so war auch die Leistung der Maschine nicht konstant; ferner erzeugten dieselben abwechselnd negative und positive Ströme, welche mittels des Kommutators in gleichgerichtete Ströme übergeführt werden mussten, wobei aber die Kommutatoren infolge starker Funkenbildung sich äusserst rasch abnutzten.

Die Folge der Erkenntnis dieser Übelstände bei magnet-elektrischen Maschinen mit Stahlmagneten führte zur Verwendung des remanenten Magnetismus in den Eisenkernen der Elektromagnete, und zwar trat Siemens 1866 mit einer hierauf gegründeten Maschine hervor, welcher Konstruktion 1867 eine andere von Wheatstone folgte.

Die erste brauchbare Maschine ist indessen Zénobe Gramme zu verdanken, welcher unter Verwendung des Pacinottischen Ringes 1871 eine solche mit gleichgerichtetem Strome konstruierte; ihr folgte 1872 die Maschine von v. Hefner-Alteneck in Berlin. Bei beiden Maschinen können die Pole der Elektromagnete nur auf die äusseren Drahtwindungen des rotierenden Ringes induzierend wirken, während die übrigen Teile desselben fast unbenutzt bleiben, wodurch der Widerstand der Stromleitung erhöht und zu nutzloser Wärme-Erzeugung Veranlassung gegeben wird. Dieser Nachteil führte zur Konstruktion der Flachring-Maschinen, bei denen an Stelle des cylinderförmigen Ringes ein Ring von flacher Form und grösserem Durchmesser verwendet wurde, so dass die Induktion der zwei flachen Seiten gestattet ist. Eine solche Flachring-Maschine wurde 1874 von der Firma Siemens & Halske in Berlin zuerst ausgeführt, und seit demselben Jahre baute auch S. Schuckert in Nürnberg Flachring-Maschinen. Die Flachring-Anker wurden später durch die Trommel-Anker ersetzt und die neueren Dynamos sind fast ausnahmslos Trommel-Anker-Dynamos, die im Abschnitte „Dynamo-Maschinen“ eingehender besprochen werden sollen.



II. Theoretischer Teil.

Magnetismus.

Zum besseren Verständnis der elektrolytischen Gesetze ist es erforderlich bei den Erscheinungen, die der Magnetismus und Elektromagnetismus bieten, zu beginnen und diese näher zu betrachten.

Bekannt ist die Eigenschaft des Magneteisensteines, einer Verbindung von Eisenoxyd mit Eisenoxydul ($Fe_3 O_4$) die sich hier und da findet, Eisenfeile derart anzuziehen, dass sie an demselben hängen bleiben. Diese Eigenschaft war schon den Alten bekannt und sie benannten diese Steine nach dem Fundorte in der Nähe der Stadt Magnesia, Magnete. Die Magneteisensteine, welche von Natur die Eigenschaft besitzen, Eisen anzuziehen, nennt man natürliche Magnete im Gegensatz zu den künstlichen Magneten, die man durch Streichen von Stahlstäbchen mit einem natürlichen Magnete erzeugt.

Die Form der auf künstliche Weise hergestellten Magnete ist bald gerade, bald hufeisenförmig, bald ringförmig; mag aber die Form des Magneten sein, welche sie wolle, immer werden sich zwei Regionen finden, wo die Anziehungskraft ihr Maximum erreicht, während zwischen diesen beiden Punkten sich eine Region befindet, die auf Eisenfeile gar nicht anziehend wirkt. Hauptsächlich zeigen die beiden Enden der Magnete die grösste Anziehung und man nennt dieselben die magnetischen Pole; die rings um den Magnetstab herumlaufende Linie, in der gar keine anziehende Wirkung beobachtet wird, nennt man die neutrale Linie, neutrale Zone oder auch Mittellinie. In einem geschlossenen Magneten befinden sich die Pole an den Enden eines und desselben Durchmessers, während die neutralen Zonen sich an den Enden des zum ersteren Durchmesser senkrecht stehenden Durchmessers befinden.

Die beiden Pole eines Magnets sind ganz verschiedener Natur, denn sie zeigen ein entgegengesetztes Verhalten gegen einen und denselben Pol eines zweiten Magnets; während der eine Pol des ersten Magnets einen Pol des zweiten Magnets anzieht, stösst ihn der andere Pol ab. Diejenigen Pole, welche sich abstossen, nennt man gleichnamige, die, welche sich anziehen, ungleichnamige Pole.

Hängt man ein Stahlstäbchen im Gleichgewicht an einem Fädchen derart auf, dass sich seine Längsachse nur in einer horizontalen Ebene drehen kann, so bleibt das Stahlstäbchen in jeder beliebig ihm angewiesenen Lage stehen; wird aber dasselbe Stäbchen durch Streichen mit einem Magnet selbst zu einem Magneten, so nimmt es stets eine bestimmte Stellung ein, in die es immer wieder zurückkehrt, wenn man es aus derselben entfernt. Die Richtung des magnetischen Stäbchens, d. h. die der Längsachse derselben, nennt man den magnetischen Meridian, den nach Norden gerichteten Pol den Nordpol, den anderen den Südpol.

Wie oben erwähnt, sind die Pole eines Magnets entgegengesetzter Natur, es sind entgegengesetzt wirkende Kräfte tätig, während die neutrale Zone die Grenze dieser entgegengesetzt wirkenden Kräfte bildet. Nach Ampère's Theorie sind die magnetischen Fluida in einem Stahlstabe schon vor dem Magnetisieren vorhanden, derart, dass jedes Eisen- oder Stahlmolekül bereits ein vollständiger Magnet ist, in welchem eine Hälfte das nordmagnetische, die andere das südmagnetische Fluidum enthält, dass aber die gleichnamigen Pole der einzelnen Molekularmagnete derart nach verschiedenen Seiten gerichtet sind, dass die Summe ihrer Wirkung nach aussen gleich Null ist, d. h. dass sich ihre Wirkungen nach aussen gegenseitig aufheben. Unter dem Einflusse einer von aussen wirkenden Tätigkeit, durch das Magnetisieren, nehmen nun die Moleküle eine derartige Richtung, dass die gleichnamigen Pole aller Moleküle sich allmählich nach derselben Seite umlagern, die anziehende Wirkung nach aussen also dadurch erklärt wird. Die Bildung der Molekularmagnete wird aber nach Ampères Theorie dadurch veranlasst, dass ein in sich selbst zurückkehrender elektrischer Strom jedes einzelne Molekül umkreist.

Hängt man in der Nähe eines Magnets eine Eisen- oder Stahlnadel freischwebend auf, so nimmt dieselbe je nach ihrer grösseren oder geringeren Entfernung von den Polen oder von der neutralen Zone eine bestimmte Richtung ein; ehe die Nadel aber diese Richtung einnimmt, schwingt sie je nach der auf sie ausgeübten grösseren

oder geringeren Anziehungskraft entweder schnell und mit kurzem Ausschlag oder langsam mit grösserem Ausschlag. Der Raum, innerhalb dessen die magnetische Wirkung eines Magnets ausgeübt wird, heisst das magnetische Feld, und es verhalten sich die magnetischen wie auch elektrischen Anziehungen und Abstossungen nach Coulomb wie die Dichtigkeiten der aufeinander wirkenden Fluida und umgekehrt wie das Quadrat ihrer Entfernung.

Da sich die Elektromagnete genau wie die Magnete verhalten, werden die weiteren Eigenschaften im nächsten Abschnitte besprochen.

Elektromagnetismus.

Nähert man dem Schliessungsdrahte, also dem stromführenden Drahte einer galvanischen Säule eine frei aufgehängte Magnetnadel, so wird dieselbe aus ihrer Richtung abgelenkt, gleichgültig, ob sich der stromführende Draht neben, über oder unter der Magnetnadel befindet, und zwar erfolgt die Ablenkung der Nadel immer in derselben Richtung, d. h. der Nordpol derselben wird immer nach ein und derselben Richtung abgelenkt.

Die Richtung der Ablenkung ist durch das Ampèresche Gesetz bestimmt, welches folgendermassen lautet: Man denke sich in den Stromkreis eine kleine menschliche Figur so eingeschaltet, dass der Strom bei den Füssen eintritt und am Kopfe austritt, so wird, wenn die Figur ihr Gesicht der Nadel zukehrt, der Nordpol immer nach der linken Seite ausschlagen.

Wenn man den stromführenden Draht in vielen Windungen um die Nadel herumführt, so verstärkt sich die Wirkung, weil jede einzelne Windung den Nordpol nach derselben Seite ablenkt, und man verwendet derartige Vorrichtungen, um schwache galvanische Ströme merklich zu machen. Solche Vorrichtungen nennt man Multiplikatoren oder Galvanoskope. Verbessert wurden dieselben durch Nobili, welcher statt einer Magnetnadel ein sogenanntes astatisches Nadelpaar anwendete. Es sind in demselben zwei Magnetnadeln derart parallel miteinander verbunden, dass der Nordpol der einen nach derselben Seite gerichtet ist, nach welcher der Südpol der zweiten Nadel liegt; bei dieser Anordnung ist die richtende Kraft des Erdmagnetismus ausserordentlich gering, so dass auch sehr schwache galvanische Ströme eine Ablenkung eines solchen astatischen Nadelpaares bewirken.

Die Ablenkung der Magnetnadel durch den galvanischen Strom hat zur Konstruktion von Instrumenten geführt, welche die Messung der Stromstärke aus der Grösse der Ablenkung gestatten. Es sind dies die Tangentenboussolen von Pouillet, Bradley, die Sinusboussole von Siemens & Halske u. a., deren Beschreibung indessen hier übergangen werden kann, da diese Instrumente fast ausnahmlos nur zu wissenschaftlichen Messungen dienen, während der Galvaniseur sich zur Bestimmung der Stromstärke anderer, später zu beschreibender Instrumente bedient.

Der elektrische Strom wirkt aber nicht allein ablenkend auf Magnetnadeln, sondern er ist auch im stande, auf Stahl und weiches Eisen magnetisierend zu wirken. Windet man einen stromführenden, durch Umspinnen mit Seide oder Baumwolle isolierten Draht mehrmals spiralförmig um einen Eisenstab, so wird dieser magnetisch solange als der Strom durch die Drahtwindungen geleitet wird. Solche durch den Einfluss des Stromes in temporäre Magnete umgewandelte Eisenstäbe nennt man Elektromagnete, und sie werden desto stärker magnetisch, je grösser die Anzahl der Spiralwindungen und je grösser die Stärke des diese Windungen durchlaufenden Stromes ist.

Die Grösse der magnetisierenden Kraft des Stromes wird ausgedrückt durch das Produkt aus Spiralwindungszahl und Stromstärke, welche die Windungen durchfliesst und heisst Amperewindungszahl.

Unterbricht man den Strom, der die Drahtwindungen durchfliesst, so verschwindet der Magnetismus des Eisenstabes bis auf eine geringe Menge, deren Grösse von der Qualität des Eisens abhängt. Dieser bleibende Magnetismus wird als remanenter Magnetismus bezeichnet.

Ein Elektromagnet besitzt dieselben Eigenschaften wie ein gewöhnlicher Magnet, er besitzt gleich diesem einen Nord- und einen Südpol und ein magnetisches Feld, in welchem sich seine Wirkungen äussern. Legt man über einen Elektromagneten ein Stück Papier, bestreut dieses mit feinen Eisenfeilspänen und bringt das Papier durch leichtes Klopfen zum Schwingen, so ordnen sich die Eisenfeilspäne in bestimmte Gruppen und Linien von gewisser Gesetzmässigkeit. An den beiden Polen sammeln sich die meisten Späne an, in bestimmten abnehmenden Maassen bilden sich Linien von Spänen vom Nordpole zum Südpole, woraus zu erkennen ist, dass die Wirkung an den Polen am stärksten ist und nach der Mitte zu abnimmt. Der ganze Raum, in dem sich die magnetische

Wirkung, das Strömen der magnetischen Kraftlinien äussert, wird als magnetisches Feld bezeichnet; die Kraftlinien strömen durch die Luft vom Nordpole zum Südpole, vereinigen sich hier und fliessen durch den Eisenstab zum Nordpole zurück, wie es die folgende Abbildung veranschaulicht.

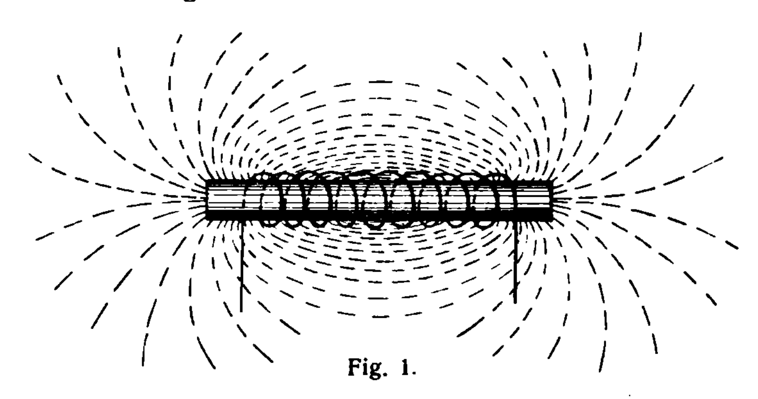


Fig. 1.

Die nicht geschlossen gezeichneten Linien nehmen in Wirklichkeit auch ihren Weg von einem Pole zum anderen, jedoch auf einem grösseren Umwege. Die Richtung sowohl als auch die Grösse der Feldstärke (siehe später) sind an allen Orten des Magnets oder Elektromagnets verschieden mit alleiniger Ausnahme der symmetrischen Ebene zwischen beiden Polen, die von den Kraftlinien an allen Stellen rechtwinklig getroffen werden.

Die Anzahl der auf 1 qcm Luftquerschnitt auftreffenden Kraftlinien gibt das Maass für die Stärke des magnetischen Feldes und man bezeichnet mit Feldstärke 1 ein magnetisches Feld, bei dem pro 1 qcm Luftquerschnitt eine Kraftlinie verläuft.

Legt man in die Nähe eines Magneten oder Elektromagneten *NS* einen Stab aus weichem Eisen *a b*, bedeckt beide mit einem Blatte Papier und streut auf dieses Eisenfeilspäne, so erhält man Linienzüge, wie sie in Fig. 2 abgebildet sind.

Die Kraftlinien streben auf der Seite, wo sich der Eisenstab befindet in grosser Zahl zu diesem hin, durchsetzen das Eisen in ziemlicher Dichte und während die Mitte des Magneten ohne den Stab ein schwaches magnetisches Feld zeigte, ist nun die Feldstärke daselbst eine grössere geworden. Auf der gegenüberliegenden Seite ist die Dichte der Kraftlinien, welche durch die Luft gehen eine geringere und man bezeichnet die Eigenschaft eines Materiales, von dem Kraftlinien durchsetzt zu werden, als seine Permeabilität.

Die Anzahl der Kraftlinien, welche durch 1 qcm Querschnitt eines Materials hindurchgeht wird als die Grösse der magnetischen Induktion des betreffenden Materiales bezeichnet.

Wie jedes Material dem elektrischen Strome einen gewissen bestimmten Widerstand entgegensetzt, so tut es dies auch den magnetischen Kraftlinien gegenüber; weiches Eisen bietet den Kraftlinien den geringsten Widerstand, weshalb es von denselben am dichtesten durchsetzt wird, Luft dagegen bietet einen weit grösseren Widerstand, daher die Kraftliniendichte in Fig. 2 da, wo die Linien durch die Luft gehen, eine viel geringere ist.

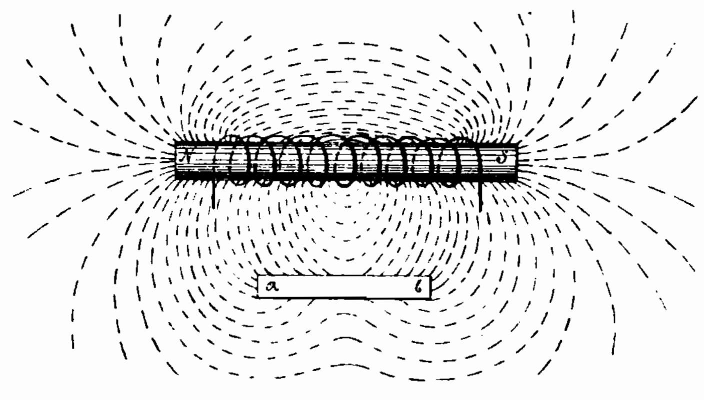


Fig. 2.

Auch ein von einem kräftigen Strome durchflossener Leitungsdraht wird selbst magnetisch; hängt man einen durchströmten kreisförmigen Leitungsdraht frei beweglich um seine vertikale Achse auf, so wirkt der Erdmagnetismus schon richtend auf ihn ein, und er stellt sich so, dass seine Ebene rechtwinklig auf der Ebene des magnetischen Meridians steht; leitet man nun den Strom durch einen frei aufgehängten Spiraldraht, durch ein sogenanntes Solenoïd, so wird sich die Ebene der einzelnen Windungen gleichfalls rechtwinklig auf die Ebene des magnetischen Meridians stellen, oder mit anderen Worten, es wird die Achse des Solenoïds in den magnetischen Meridian zu liegen kommen.

So wie ein durchströmter Leitungsdraht auf einen Magneten wirkt, so üben auch zwei durchströmte Leitungsdrähte anziehende und abstossende Wirkung aufeinander aus, und zwar ziehen sich zwei parallel nebeneinander herlaufende Ströme an, wenn sie gleich gerichtet sind, sie stossen sich aber ab, wenn sie einander entgegengesetzt gerichtet sind.

Induktion.

Unter Induktion versteht man die Erzeugung eines elektrischen Stromes in einem geschlossenen Leiter, der sich in nächster Nähe eines stromführenden Drahtes befindet.

Denken wir uns zwei Spiralen aus isoliertem Kupferdraht *A* und *B*, und die Spirale *B* von kleinerem Durchmesser in die Spirale *A* gesteckt, so entsteht, wenn die beiden Enden von *B* mit den

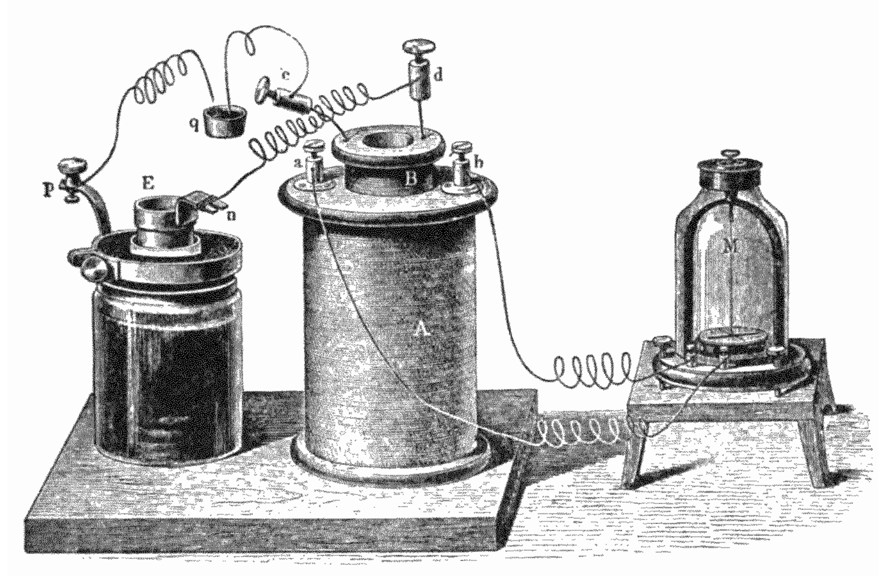


Fig. 3.

Polen einer Batterie verbunden werden, im Momente der Schliessung des Stromes der inneren Spirale in der äusseren Spirale ein Strom, der sich durch die Ablenkung der Magnetnadel eines Multiplikators *M*, mit dem man die Drahtenden von *A* verbunden hat kenntlich macht, und zwar ergibt sich aus der Ablenkung der Nadel, dass der Strom der in *A* durch den Strom in *B* hervorgerufen wurde, eine diesem entgegengesetzte Richtung besitzt. Dieser Strom in *A* ist aber nicht andauernd, denn die Magnetnadel des Multiplikators kehrt nach wenigen Schwingungen wieder in ihre frühere Lage zurück und behält dieselbe bei, mag der Strom die Spirale *B* auch noch so lange durchströmen. Unterbricht man aber den Strom in *B*, so schlägt

die Magnetnadel nach der entgegengesetzten Richtung aus, zeigt also die Bildung eines Stromes in *A* an, welcher diese Spirale in derselben Richtung durchläuft, in welcher sich der eben unterbrochene Strom in *B* bewegt hatte.

Den verursachenden Strom nennt man den primären, induzierenden oder Hauptstrom, den im geschlossenen Leiter durch den ersteren erzeugten Strom aber sekundären, induzierten oder Induktionsstrom, und es ergibt sich aus obigem, dass ein galvanischer Strom im Momente seiner Entstehung in einem benachbarten geschlossenen Leiter einen Strom von entgegengesetzter Richtung, im Momente seines Aufhörens, der Unterbrechung, einen gleichgerichteten Strom induziert.

Ebenso wie das Schliessen und Öffnen des Hauptstromes bewirkt aber auch jede plötzliche Verstärkung desselben die Induktion eines entgegengesetzt gerichteten Stromes im Nebendraht, während eine plötzliche Abschwächung des Hauptstromes einen gleichgerichteten Strom induziert; auf ganz gleiche Weise wirkt ferner eine Annäherung und eine Entfernung des durchströmten Hauptdrahtes an und vom Nebendrahte.

Man nimmt an, dass in der Spule *B* beim Stromschlusse ein magnetisches Feld entsteht, welches seine Kraftlinien in wellenförmiger Bewegung radial entsendet; die Kraftlinien schneiden die Windungen der stromlosen Spule *A* und induzieren hierdurch einen Strom. Dieser Strom verschwindet wieder, wenn der primäre Strom in gleicher Stärke fliesst und tritt wieder auf, wenn durch Verstärkung des Primärstromes eine Änderung der Kraftlinienzahl, infolge Verstärkung des magnetischen Feldes eintritt. In gleicher Weise erzeugen sich induzierte Ströme durch Verringerung der Kraftlinienzahl, woraus folgt, dass die Erzeugung der Induktionsströme immer durch eine Änderung des Verhältnisses zwischen Leiter und dem magnetischen Felde bedingt wird.

Schiebt man einen Magneten oder Elektromagneten in eine aus Draht gewundene Spule, so wird ein elektrischer Strom in den Windungen so lange erzeugt, als die Bewegung des Magneten dauert; unterbricht man die Bewegung, so hört die Stromerzeugung auf. Zieht man nun den Magneten aus der Drahtspirale heraus, so entsteht neuerdings ein Strom, der aber in entgegengesetzter Richtung fliesst als der Strom, welcher beim Hineinschieben das Magneten in die Spirale erzeugt wurde. Auch die auf die genannte Weise erzeugten Ströme sind Induktionsströme und man erklärt sich ihre

Entstehung wiederum dadurch, dass die vom Magneten ausgehenden Kraftlinien die Spiralwindungen des Leitungsdrahtes schneiden und hierdurch einen Strom erregen, dessen elektromotorische Kraft mit der Grösse der Kraftlinienzahl wächst bez. abnimmt.

Die induzierten Ströme folgen ganz ebenso dem Ohmschen Gesetz (siehe später) wie die primären Ströme. Ein langer Induktionsdraht von geringem Querschnitte bietet grösseren Widerstand, als ein kurzer Draht von grossem Querschnitte, und es wird folglich der Induktionsstrom im ersteren Falle geringere Stromstärke und höhere Spannung, im anderen grössere Stromstärke und niedrigere Spannung besitzen.

Elektromagnetische Wechselwirkungen werden diejenigen Beziehungen genannt, welche zwischen dem Magnetfelde, dem Strom-

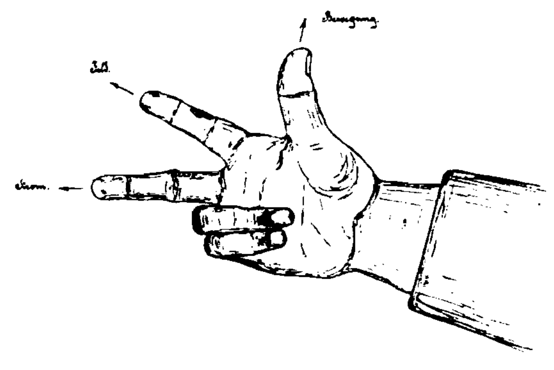


Fig. 4.

leiter und der Bewegung bestehen. Es gibt eine Handregel, nach der man die Richtung des induzierten Stromes leicht verfolgen kann; man bringt zu diesem Zwecke die rechte Hand in die durch die Fig. 4 angedeutete Lage, bei welcher Daumen, Zeigefinger und Mittelfinger zueinander rechte Winkel bilden.

Stellt man den Zeigefinger der rechten Hand in die Richtung der Kraftlinien und den Daumen in die Richtung der Bewegung, so gibt der Mittelfinger die Richtung des induzierten Stromes an.

Obschon wir die Ursachen der Entstehung des elektrischen Stromes erst später kennen lernen werden, so ist es nötig, die Werte, in denen man die Leistungen des Stromes ausdrückt, schon hier zu besprechen, um die folgenden Kapitel einheitlicher gestalten zu können.

Grundzüge der Elektrotechnik.

Elektrische Einheiten. Es ist üblich geworden, zum besseren Verständnisse der Eigenschaften, Wirkungen und Werte des elektrischen Stromes letzteren mit einem Wasserstrome zu vergleichen und wir wollen diesem Brauche folgen.

Stellen wir uns einen mit einem horizontalen Abflussrohre *B* durch einen Schlauch verbundenen Trichter *A* vor, der in einem Stativ *D* festgeklemmt ist; unter dem Rohre befindet sich das Gefäss *C*, welches

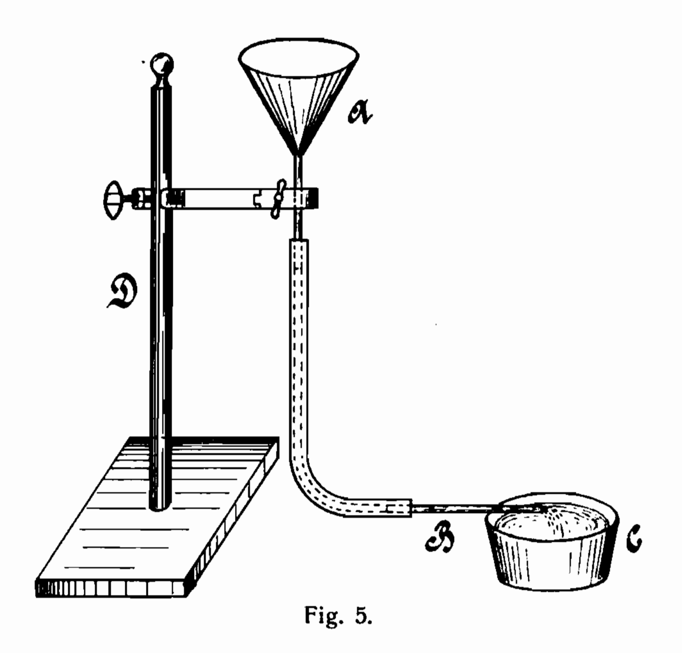


Fig. 5.

zum Auffangen des Wassers dient. Befindet sich der Trichter in hoher Stellung und füllt man ihn mit Wasser, so läuft das Wasser schneller aus dem Rohre *B*, als wenn der Trichter eine tiefere Stellung einnimmt. Drücken wir die Stärke des Wasserstromes nach der Wassermenge aus, die in der Zeiteinheit ausfliesst, so ergibt sich, dass in einer bestimmten Rohrleitung die Wassermenge, welche in der Zeiteinheit ausfliesst, mit der Vergrösserung der Druckhöhe wächst.

Es sei festgestellt worden, wie viele Sekunden das Wasser des Trichters gebraucht, um aus dem Rohre *B* zu fliessen; wir verlängern jetzt das Rohr durch Ansetzen mehrerer Rohre von gleichem

Querschnitte und finden nun, dass zum Leerlaufen des Trichters eine grössere Anzahl von Sekunden erforderlich ist, als bei Verwendung von nur einem Rohre. Daraus lernen wir, dass bei einer bestimmten Druckhöhe die Wassermenge, welche in der Zeiteinheit durch ein Rohr von bestimmtem Querschnitte fliesst, sich vermindert, wenn das Rohr länger ist.

Ersetzen wir nun die Abflussrohe, die im letzten Experimente dienten durch Rohre gleicher Länge aber von geringerem Querschnitte, so finden wir, dass zum Leerlaufen des Trichters wiederum eine grössere Anzahl von Sekunden erforderlich ist, als bei Verwendung der Rohre grösseren Querschnittes. Es vermindert sich also bei bestimmter Druckhöhe die Wassermenge, welche durch ein Rohr von bestimmter Länge in der Zeiteinheit ausfliesst, wenn wir den Querschnitt verringern.

Die Druckhöhe ist zu betrachten als die treibende Kraft, die das Wasser zum Ausfliessen bringt; das Rohr setzt dem fliessenden Wasser einen Widerstand entgegen, der mit der Länge des Rohres und der Verringerung des Querschnittes wächst, mit der Vergrösserung des Querschnittes abnimmt.

Wenden wir nun diese Begriffe auf den elektrischen Strom an, so hat man unter Stromstärke die in der Zeiteinheit durch einen Leiter fliessende Elektrizitätsmenge zu verstehen.

Die Einheit der Elektrizitätsmenge ist ein Coulomb; die Grösse desselben ergibt sich aus der Tatsache, dass zur Entwickelung von 1 gr Wasserstoff 96540 Coulomb durch den Elektrolyten wandern müssen.

Die Einheit der Stromstärke ist ein Amper, d. i. ein Strom, welcher in jeder Sekunde ein Coulomb durch den Leiter führt. Die Grösse eines Amper ist diejenige Stromstärke, welche in der Minute 0,01973 gr, oder in der Stunde 1,184 gr Kupfer aus einer Kupfersulfatlösung abzuscheiden vermag. Um aus einem Elektrolyten 1 gr Wasserstoff abzuscheiden muss nach Vorstehendem ein Strom von 1 Amper 96540 Sekunden oder 26 Stunden 49 Minuten durch den Elektrolyten gehen.

Der Druckhöhe beim Wasser entspricht die Spannung oder elektromorische Kraft des elektrischen Stromes. Die Arbeit, die ein elektrischer Strom leisten kann hängt nicht allein von der Stromstärke d. i. die Strommenge ab, welche in der Zeiteinheit durch einen Querschnitt des Leiters fliesst, sondern auch von der Spannung. Die Einheit der Spannung ist das Volt; der materielle

Wert eines Volt ist ungefähr die elektromotorische Kraft eines Daniell-Elements (Zink-Kupfer).

Bei einer Wasserleitung misst man den Druckunterschied zwischen zwei Stellen des Rohres nach dem Unterschiede in der Höhe der Wassersäule; diesem Druckunterschiede entspricht der elektrische Spannungsunterschied oder Spannungsdifferenz, auch Potentialdifferenz genannt, die durch die Anzahl Volt ausgedrückt wird.

Das Produkt von Stromstärke in Amper und Spannung in Volt, welche eine in einer Sekunde geleistete Arbeit darstellt, insofern als ein Amper eine Elektrizitätseinheit in der Sekunde ist, heisst Voltamper oder Watt und ist demnach die Einheit der elektrischen Arbeit.

Der elektrische Widerstand ist dem Widerstande ähnlich, den das Wasserrohr dem fliessenden Wasser entgegensetzt. Wir sahen oben, dass die ausfliessende Wassermenge in der Zeiteinheit sich vermindert, wenn die Rohrlänge vergrössert, sowie auch wenn der Querschnitt verkleinert wird, in beiden Fällen wächst der Widerstand, der sich dem Wasser durch die Reibung entgegenstellt. Anderseits wurde die Ausflussmenge in der Zeiteinheit vermehrt, wenn die Rohrlänge verkürzt, der Querschnitt des Rohres vergrössert wurde, weil sich hierdurch der Widerstand verringert. Das Gleiche findet statt beim elektrischen Strome. Die Strommenge, welche durch einen Leiter fliessen kann, wird kleiner, wenn man die Länge des Leiters vergrössert und den Querschnitt verringert, weil der Widerstand dadurch entsprechend wächst. Wir sahen ferner, dass die fliessende Wassermenge in einer bestimmten Leitung mit der Vergrösserung der Druckhöhe wächst; setzen wir nun für Druckhöhe die Spannung des elektrischen Stromes ein, so wird sich die Stromstärke, welche einen Leiter durchfliesst entsprechend der wechselnden Spannung vergrössern, was folgenden Satz ergibt:

In einem bestimmten Stromkreise wächst die Stromstärke in demselben Masse wie die Spannung, welche auf den Stromkreis wirkt.

Wenn nun die Stromstärke proportional zur Spannung wächst, so muss der Ausdruck:

$$\frac{E\ (=\text{Spannung im Stromkreise})}{J\ (=\text{Stromstärke im Stromkreise})}$$

ein bestimmter, von der Höhe der Spannung und der Stromstärke abhängiger Wert sein und dieser Wert heisst der elektrische Widerstand des Stromkreises.

Die Einheit des elektrischen Widerstandes bezeichnet man mit Ohm (Ω), nach dem Physiker Ohm welcher zuerst die betreffenden, als Ohm'sche Gesetze bezeichneten Normen aufgestellt hat. Der Wert eines Ohm ist der Widerstand einer Quecksilbersäule von 1 qmm Querschnitt und 1 m Länge bei 0^0 Celsius. Ein Volt ist nun diejenige elektromotorische Kraft, die eine Stromstärke von 1 Amper durch den Widerstand von 1 Ohm zu senden vermag.

Ohm'sches Gesetz. Wir sahen oben, dass der Bruch

$$(1) \quad \frac{E}{J} = \text{Widerstand } (W) \text{ ist,}$$

wobei unter *E* die Spannung verstanden ist, welche im ganzen Stromkreise zur Verfügung steht. Die Stromstärke *J* ist überall an allen Stellen gleich gross und mit *W* ist der Gesamtwiderstand des Stromkreises bezeichnet.

Aus der vorstehenden Gleichung leiten sich nun folgende weitere Gleichungen ab:

$$(2) \quad W . J = E,$$

das heisst die Spannung ist gleich dem Produkte aus Stromstärke und Widerstand;

$$(3) \quad \frac{E}{W} = J,$$

das heisst die Stromstärke ist gleich der Spannung dividiert durch den Widerstand;

Beispiel zur Gleichung 1: Wird in einen, durch einen langen Draht und einen Strommesser geschlossenen Stromkreis ein Strom von 4 Volt und 2 Amper geleitet, so ist der Widerstand des Stromkreises

$$\frac{4 \text{ Volt}}{2 \text{ Amper}} = 2 \text{ Ohm};$$

Beispiel zur Gleichung 2: Durch einen Stromkreis von 1 Ohm Widerstand sollen 5 Amper geleitet werden, welche Spannung ist dazu erforderlich?

$$1 \text{ Ohm} \times 5 \text{ Amper} = 5 \text{ Volt}.$$

Beispiel zur Gleichung 3: Es soll ein Strom von 10 Volt Spannung durch einen Stromkreis mit 2 Ohm Widerstand geleitet werden; welche Stromstärke steht zu erwarten?

$$\frac{10 \text{ Volt}}{2 \text{ Ohm}} = 5 \text{ Amper}.$$

Der Gesamtwiderstand *W* setzt sich zusammen aus dem inneren Widerstande der Stromquelle und dem äusseren Widerstande, den der Strom bei seiner Fortbewegung zu überwinden hat. Dieser äussere Widerstand setzt sich zusammen aus dem Wider-

stande der Leitungsdrähte, des Elektrolyts u. a. Bezeichnet man den inneren Widerstand mit W, die äusseren Widerstände mit w_1 und w_2, so gestaltet sich die Gleichung 3 folgendermassen:

$$(4) \quad \frac{E}{W + w_1 + w_2} = J,$$

es ist also die Stromstärke gleich der Gesamtspannung dividiert durch die Summe des inneren und der äusseren Widerstände.

Beispiel zur Gleichung 4: Ein Element besitzt einen inneren Widerstand von 0,3 Ohm und eine Spannung von 1,8 Volt, der Widerstand des Leitungsdrahtes w_1 sei 1 Ohm, der des Elektrolyts 0,5 Ohm. Es berechnet sich dann die Stromstärke zu 1 Amper. $\left(\frac{1,8}{0,3 + 1 + 0,5} = 1\right)$.

Fliesst durch einen Widerstand eine bestimmte Stromstärke, so entsteht stets ein Spannungsabfall im Widerstande, genau so wie sich bei einer Wasserleitung der Druck der Wassersäule mit der Länge des Rohrs vermindert, also ein Druckabfall eintritt. Man kann sagen, der Widerstand verzehrt den Druck und je grösser der Widerstand eines Leiters ist, desto geringer wird auch die Stromstärke sein, da, wenn in der Gleichung 3 der Divisor W wächst, die Stromstärke J kleiner werden muss. Nach dem Ohm'schen Gesetze gilt der Satz:

Die Stromstärke ist umgekehrt proportional der Summe der Widerstände des Stromkreises oder mit anderen Worten, die Stromstärke vermindert sich in dem Verhältnisse wie bei gleicher elektromotorischer Kraft die Widerstände sich vergrössern.

Der Widerstand eines Drahtes oder eines Körpers wächst im Verhältnisse, wie seine Länge sich vergrössert, nimmt ab im Verhältnisse, wie sein Querschnitt sich vergrössert. Bezeichnet man mit W den Widerstand eines Leiters, seine Länge mit L, den Querschnitt mit Q, so ist

$$(5) \quad W = \frac{L}{Q}.$$

Der Spannungsabfall berechnet sich nach dem Ohm'schen Gesetze aus der folgenden Gleichung, in der a den Spannungsabfall, J die Stromstärke, wi den inneren Widerstand bedeutet:

$$(6) \quad a = J \times Wi.$$

In dem Beispiele zur Gleichung 4 betrug die Stromstärke 1, der innere Widerstand des Elements 0,3 Ohm; dies ergibt einen Spannungsabfall von $1 \times 0,3 = 0,3$ Volt, es wird also die wirkliche Spannung des aus dem Elemente abfliessenden Stromes nur:

$E - a = 1{,}8 - 0{,}3 = 1{,}5$ Volt sein, und diese effektive Spannung bezeichnet man als Klemmenspannung des Elements oder einer anderen Stromquelle.

Fassen wir die vorstehenden einzelnen Sätze des Ohm'schen Gesetzes zusammen, so lautet dasselbe:

Die Stromstärke ist der Summe der elektromotorischen Kräfte direkt proportional und der Summe der Widerstände des Schliessungskreises umgekehrt proportional; der Widerstand jedes Teiles des Schliessungskreises ist aber seiner Länge proportionel, und seinem Querschnitte umgekehrt proportional.

Spezifische Widerstände. Der Widerstand eines Drahtes von demselben Materiale ist also seiner Länge proportional, und seinem Querschnitte umgekehrt proportional. Bringt man zwischen die Klemmen einer Stromquelle von bestimmter Spannung nacheinander Drähte von gleicher Länge und gleichem Querschnitte, aber aus verschiedenem Materiale, so erhält man in den Drähten verschiedene Stromstärken. Daraus folgert, dass jedes Material eine bestimmte, ihm eigene Fähigkeit besitzt, den Strom fortzuleiten. Soll daher aus der Länge des Drahtes und aus seinem Querschnitte der Widerstand berechnet werden, so ist noch die als spezifischer Widerstand des Materiales bezeichnete Grösse in Berücksichtigung zu ziehen. Unter dem spezifischen Widerstande ist für die Leiter erster Klasse der Widerstand eines Materiales von 1 m Länge und 1 qmm Querschnitt zu verstehen, für die Leiter zweiter Klasse der Widerstand eines Flüssigkeitswürfels von 10 cm = 1 dcm Seitenlänge.

Bezeichnet man den spezifischen Widerstand mit c, so berechnet sich der Widerstand eines Drahtes von L m Länge und einem Querschnitte von Q qmm Querschnitt aus der Gleichung:

$$(7) \quad W = \frac{L}{Q} \cdot c.$$

Der spezifische Widerstand c der Metalle bei 15° C und der Temperaturkoëffizient α (siehe weiter unten) betragen für

	c	α
Aluminium	0,029	0,0039
Antimon	0,475	
Blei	0,207	0,0039
Eisen	0,166 bis 0,11	0,0048
Gold	0,024	0,0040

	c	α
Konstantan	0,525	0,00001
Kupfer	0,017	0,0041
Manganin	0,455	0,00002
Messing	0,10 bis 0,071	0,0016
Neusilber	0,30 bis 0,18	0,0003
Nickel	0,13	0,0036
Nickelin	0,435	0,000025
Platin	0,15 bis 0,094	0,0024
Quecksilber	0,953	0,0009
Silber	0,016	0,0038
Stahl	0,50 bis 0,168	0,0040
Zink	0,065	0,0036
Wismuth	1,250	

Aus dieser Tabelle ergibt sich, dass Silber der beste Leiter ist, darauf folgt Kupfer, dessen spezifischer Widerstand eine Kleinigkeit grösser ist, dann folgt Gold, Aluminium u. s. f. Den grössten spez. Widerstand in absteigender Folge haben Quecksilber, Manganin, Nickelin, Neusilber; diese Metalle bez. Metallegierungen zeigen gleichzeitig die geringste Änderung des Widerstandes bei Temperaturerhöhung.

Temperaturkoëffizient. Ein und dasselbe Material hat den gleichen spez. Widerstand nur bei derselben Temperatur. Bei den Leitern erster Klasse, den Metallen, erhöht sich der Widerstand mit der zunehmenden Temperatur, wenn auch in geringem Masse. Die hierfür geltende Formel lautet:

$$(8) \quad Wt_2 = Wt_1 \left(1 + \alpha \left(t_2 - t_1\right)\right),$$

wobei Wt_2 den Widerstand bei der höheren Temperatur t_2 und Wt_1 den Widerstand bei der niederen Temperatur t_1, die Grösse α die Anzahl Ohm bedeutet, um die der Widerstand bei Erhöhung der Temperatur um 1^0 C. zunimmt.

Bei den Leitern zweiter Klasse, den Elektrolyten, nimmt der Widerstand mit steigender Temperatur ab und zwar zumeist ziemlich bedeutend und er wird aus folgender Gleichung berechnet:

$$(9) \quad Wt_2 = Wt_1 \left(1 - \alpha \left(t_2 - t_1\right)\right).$$

Die Grösse α heisst der Temperaturkoëffizient eines Materiales und es sind diese Koëffizienten in der Tabelle auf Seite 23 und 24 in der zweiten Kolonne aufgeführt.

Kirchhoff'sches Gesetz. Von einer Wasserleitung kann man durch Zweigrohre das Wasser nach verschiedenen Punkten hinleiten. In der gleichen Weise lässt sich der elektrische Strom von einer Hauptleitung aus durch verschiedene Drähte nach verschiedenen Stellen hinleiten; man bezeichnet dies als Stromverzweigung oder Stromverteilung. Die Leitung von der Stromquelle bis zu dem Knotenpunkt, von dem die Abzweigung erfolgt, heisst Hauptleitung, die abgezweigten Teilleitungen nennt man die Zweigleitungen.

Die starken Linien in untenstehender Fig. 6 sind die Hauptleitungen, *a* der Knotenpunkt von dem aus die 3 Leitungen *1*, *2* und *3* abzweigen, *b* der Knotenpunkt, bei welchem sie zusammentreffen. Schaltet man in die Hauptleitung einen Strommesser (siehe

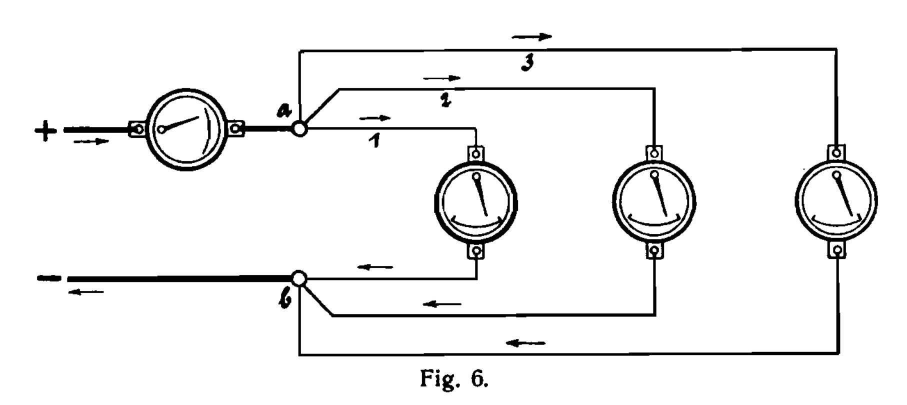


Fig. 6.

später) ein, ebenso in jede Zweigleitung, so findet man, dass die Summe der die einzelnen Zweigleitungen durchfliessenden Strommengen der Strommenge in der Hauptleitung gleich ist. Betrachtet man aber die Strommengen, welche die einzelnen Zweigleitungen gleichen Querschnitts *1*, *2* und *3* durchfliessen so ergibt sich, dass diese Strommengen nicht gleich, sondern von einander verschieden sind und zwar ist die in der Zweigleitung *1* fliessende Strommenge grösser als die in *2* oder in *3* fliessende, diejenige in *2* grösser als die in *3*. Die Ursache dieser Verschiedenheiten ist die, dass die Zweigleitung *1* kürzer ist als *2* oder *3*, mithin einen geringeren Widerstand besitzt als die anderen. Nehmen wir an, dass die längste Zweigleitung *3* einen vielfach grösseren Querschnitt besässe als die Zweigleitungen *1* und *2*, so würde infolge des geringeren Widerstandes dieser stärkeren Leitung *3* trotz ihrer grösseren

Länge mehr Strom hindurchfliessen als durch die anderen dünnen Zweigleitungen *1* und *2*.

Es lässt sich das Kirchhoff'sche Gesetz dahin zusammenfassen, dass

1) bei einer Stromverzweigung die Summe der Stromstärken in den einzelnen Zweigleitungen ebenso gross ist, wie Stromstärke vor oder nach der Verzweigung und dass
2) die Stromstärken in den einzelnen Zweigleitungen sich im umgekehrten Verhältnisse zu ihren Widerständen verteilen.

Im praktischen Teile werden wir uns mit den weiteren Folgerungen, die sich aus dem Kirchhoff'schen Gesetze ergeben, noch besonders zu beschäftigen haben.

Joule'ches Gesetz. Durchfliesst der Strom einen Leiter, der einen nicht zu geringen Widerstand besitzt, so erwärmt sich der Leiter, es wird also elektrische Energie in Wärme umgesetzt. Es ist der experimentelle Nachweis erbracht worden, dass die Wärmemenge, welche beim Durchgange einer bestimmten Stromstärke durch einen bestimmten Widerstand erzeugt wird in demselben Masse sich erhöht wie die Dauer des Stromdurchgangs. Gleichfalls durch das Experiment ist nachgewiesen, dass beim Durchgange einer bestimmten Stromstärke durch einen Widerstand die in einer bestimmten Zeit im Widerstande erzeugte Wärme der Grösse des Widerstandes proportional ist, dass also die Wärmemenge mit der Vergrösserung des Widerstandes wächst. Ferner wurde ermittelt, dass die in einem bestimmten Widerstande während einer bestimmten Zeitdauer durch den durchfliessenden Strom erzeugte Wärmemenge dem Quadrate der Stromstärke proportional ist.

Aus diesen durch Versuche ermittelten Sätzen lässt sich das Joule'sche Gesetz in die Formel:

$$(10) \quad Q = c \, . \, J^2 . \, W . \, t$$

bringen, wenn Q die entwickelte Wärmemenge in Calorien, J die Stromstärke in Amper, welche den Widerstand durchfliesst, W den von J durchflossenen Widerstand, t die Zeitdauer des Stromdurchganges in Sekunden bedeutetet. c ist eine Konstante, die durch Versuche zu 0,0002392 ermittelt worden ist. In Worten lautet demnach das Joule'sche Gesetz: Die in t Sekunden beim Durchgange einer Stromstärke J durch den Widerstand W erzeugte Wärmemenge ist dem Ausdrucke $J^2 W t$ proportional.

Reibungs-Elektrizität.

Feste Körper zeigen im gewöhnlichen Zustande keine anziehende Wirkung auf kleine leichte Körperchen, wie Papierschnitzelchen, Hollundermarkkügelchen; reibt man aber manche feste Körper mit einem wollenen oder seidenen Lappen, so erlangen sie die Eigenschaft, jene leichten Körperchen anzuziehen. Die Ursache dieser Erscheinung nennt man Elektrizität und teilt die Körper ein in idioelektrische, das sind solche, die durch Reiben elektrisch werden, und in anelektrische, die diese Eigenschaft nicht haben. Gray fand 1727, dass alle anelektrischen Körper, welche durch Reiben nicht elektrisch werden, die Elektrizität fortleiten, also Leiter sind, während alle durch Reiben elektrisch werdenden Körper Nichtleiter der Elektrizität sind. Genau genommen gibt es überhaupt keine Nichtleiter, denn die Harze, Seide, Glas u. s. w. leiten die Elektrizität, wenn auch sehr schlecht, man wird deshalb besser gute und schlechte Leiter unterscheiden. Um zu prüfen, ob ein Körper zu den idioelektrischen gehört, bedient man sich des sog. elektrischen Pendels, welches aus einem an einen leinenen Faden aufgehängten Kügelchen aus Hollundermark besteht. Man nähert den geriebenen Körper diesem Kügelchen; wird es angezogen, so ist der Körper elektrisch, wird es aber nicht angezogen, so ist entweder der Körper nicht elektrisch oder seine Elektrizität ist zu schwach, um eine anziehende Wirkung hervorzurufen.

Man fand nun, dass es zwei Arten von Elektrizität gibt, aus folgenden Versuchen. Wenn man eine geriebene Glas- oder Schelllackstange einem Kügelchen nähert, welches an einem Seidenfaden aufgehängt ist, so wird dasselbe angezogen, berührt die Stange, haftet einige Augenblicke an derselben und wird dann abgestossen. Diese Abstossung rührt daher, dass das Kügelchen durch die Berührung mit der Stange selbst elektrisch wird und man muss ihm erst durch Berührung mit der Hand seine Elektrizität entziehen, um eine neue Anziehung des Kügelchens durch die Stange zu ermöglichen. Nimmt man nun zwei Pendel, von denen das eine durch Berührung mit einer Glasstange, welche mit Seide gerieben war, das andere durch Berührung mit einer mit Tuch geriebenen Schellackstange elektrisch gemacht ist, so beobachtet man, dass das Kügelchen, welches die Glasstange abstösst, durch die Schellackstange angezogen wird, und umgekehrt, dass das durch die Schellackstange

abgestossene Kügelchen von der Glasstange angezogen wird. Die beiden Arten der Elektrizität sind mit Glaselektrizität oder positiver Elektrizität und Harzelektrizität oder negativer Elektrizität bezeichnet worden und man fand, dass sich gleichnamige Elektrizitäten abstossen, ungleichnamige aber anziehen.

Berührungs-Elektrizität.

Dass aber nicht nur durch Reibung, sondern auch durch die Berührung verschiedenartiger Metalle ein elektrischer Strom entsteht, haben wir schon im allgemeinen historischen Teile bei Beschreibung der Entdeckung des elektrischen Kontaktstromes durch Galvani gesehen. Wie dort bereits erwähnt, war es Volta, der zuerst die Erklärung für die von Galvani beobachteten Erscheinungen fand. Ganz in gleicher Weise wie das Kupfer und Eisen beim galvanischen Froschschenkelversuch werden auch andere Metalle und Elektrizitätsleiter durch Berührung elektrisch, es sind aber die elektrischen Ladungen je nach der Natur der Metalle bald stärker, bald schwächer. Bringt man Zink in Berührung mit Platin, so wird es stärker positiv elektrisch als in Berührung mit Kupfer; während aber das Kupfer in Berührung mit Zink negativ elektrisch erregt wird, wird es in Berührung mit Platin positiv elektrisch.

Man sagt, das positiv elektrisch gewordene Metall hat das höhere Potential, d. h. es besitzt ein grösseres Mass von Elektrizität als das negativ elektrisch gewordene Metall und wie das Fliessen des Wassers von höheren zu tieferen Punkten in desto stärkerem Masse stattfindet, je grösser die Höhendifferenz ist, so fliesst auch der elektrische Strom um so rascher vom positiv geladenen Körper, dem positiven Pole zu dem negativ geladenen Körper, dem negativen Pole, je grösser die Verschiedenheit ihrer Ladung ist und wir bezeichnen diese Verschiedenheit der Ladungen zweier Körper als Potentialdifferenz.

Ordnet man nun die Metalle in eine Reihe derart, dass jedes vorhergehende Metall in Berührung mit dem folgenden positiv elektrisch wird, so erhält man die Spannungsreihe, in der sich die Metalle resp. Elektrizitätsleiter wie nachstehend verzeichnet folgen: Kalium, Natrium, Magnesium, Aluminium, Zink, Cadmium, Eisen, Nickel, Blei, Zinn, Kupfer, Silber, Quecksilber, Gold, Platin, Antimon, Graphit.

Während zwei sich berührende Metalle der Spannungsreihe derart elektrisch erregt werden, dass das eine positiv, das andere negativ elektrisch wird, findet, wenn man zwischen die Metalle eine leitende Flüssigkeit schaltet, ein Austausch der entgegengesetzten Elektrizitäten statt. Senkt man in eine leitende Flüssigkeit, z. B. verdünnte Schwefelsäure, eine Platte von Zink und eine Platte von Kupfer, die durch einen Draht metallisch verbunden sind, so geht, da stets der Strom vom positiven zum negativen Pole fliesst, die Elektrizität des positiven Zinks durch die Flüssigkeit zum negativen Kupfer und kehrt durch den Draht, den Schliessungsbogen, zum Zink zurück. In dem Masse aber, in welchem sich die Elektrizitäten ausgleichen, entstehen immer neue Mengen derselben an den Berührungsstellen der Metalle mit der leitenden Flüssigkeit, es ist also der Abfluss der Elektrizität ein kontinuierlicher, und man nennt diesen durch Berührung von Metallen und Flüssigkeiten erzeugten elektrischen Strom den galvanischen oder, weil durch Vermittelung flüssiger Leiter zu stande gekommen, hydroelektrischen Strom.

Eine Kombination von Leitern, welche einen solchen galvanischen Strom liefert, nennt man ein galvanisches Element oder eine galvanische Kette und man erklärte sich die Stromerzeugung aus den besprochenen Potentialdifferenzen der Metalle unter Annahme chemischer Vorgänge in den Lösungen, in welche die Metallplatte eintauchten. Wie wir später sehen werden wird jetzt die Stromerzeugung nach der Theorie von Nernst auf die Lösungstension und den osmotischen Druck zurückgeführt. Es ist zunächst erforderlich, uns die Grundzüge der Chemie klar zu machen, da ohne Kenntniss derselben das Verständnis für die folgenden Abschnitte fehlen würde.

Grundbegriffe der Chemie.

Wir haben in den vorhergehenden Kapiteln in kurzen Zügen, soweit es für unsere Zwecke erforderlich war, die Erscheinungen besprochen, welche der Magnetismus und die Elektrizität darbieten. Alle diese Erscheinungen, so verschiedener Art sie auch sein mögen, haben das Gemeinsame, dass an den Körpern. an welchen sie auftreten, keine Veränderung des Stoffes oder Gewichts stattfindet, trotzdem ihnen die mannigfachsten Eigenschaften erteilt werden. Wenn wir z. B. durch Streichen von Stahl mit einem Magneten, dem Stahle die Fähigkeit gegeben haben, eiserne Gegenstände anzuziehen,

also wie ein Magnet zu wirken, so können wir doch auch bei der genauesten Prüfung keine weiteren Veränderungen an dem Stahl wahrnehmen; er ist derselbe Stahl geblieben, den wir angewandt haben und hat lediglich die Eigenschaft erhalten, als ein Magnet wirken zu können.

Wesentlich anderer Art sind die Erscheinungen, welche in dem nachfolgenden Kapitel, das den Grundbegriffen der Chemie gewidmet sein soll, behandelt werden. Hier haben wir es stets mit Veränderungen des Stoffes zu tun, wie uns die folgenden Beispiele näher zeigen werden.

Wenn wir blankes Eisen oder Stahl an feuchter Luft, etwa der Witterung ausgesetzt, liegen lassen, so überzieht es sich mehr und mehr mit einem braunroten Pulver, das uns unter dem Namen Rost nur zu gut bekannt ist, und das dadurch zustande kommt, dass das Eisen sich mit dem Sauerstoff der Luft verbindet. Untersuchen wir diese braunrote Substanz, so finden wir, dass sie ganz andere Eigenschaften besitzt, wie das Eisen und dass mit dem letzteren eine totale stoffliche Veränderung vorgegangen ist. Das Eisen ist durch Aufnahme von Sauerstoff in ein Eisenoxyd übergegangen, und es hat dabei ein Vorgang stattgefunden, den wir als chemischen Prozess bezeichnen und wobei sich aus zwei verschiedenen Substanzen eine dritte gebildet hat mit durchaus anderen Eigenschaften und von durchaus anderer Zusammensetzung.

Betrachten wir noch als weiteres Beispiel eines chemischen Prozesses die Erscheinungen, welche auftreten, wenn man das bekannte rote Präcipitat der Einwirkung der Hitze aussetzt. Zu dem Ende bringen wir dasselbe in ein sogenanntes Reagensrohr und erhitzen die Stelle, an der das Präcipitat liegt; bald verschwindet die rote Farbe des Präcipitats, sein Volumen wird geringer und wenn man das Erhitzen genügend lange fortsetzt, verschwindet auch das Präcipitat vollständig. Dafür bemerkt man an den kälteren Teilen des Glases einen Ansatz von metallischem Quecksilber in seinen charakteristischen Tropfen und wenn man auch die gasförmigen Produkte, welche bei dem Prozess sich entwickelt haben, auffängt, so gewinnt man ein Gas, das verschieden von der Luft ist und sich durch die Eigenschaft auszeichnet, einen glimmenden Holzspan zu entflammen. Es ist der bekannte Sauerstoff, der eine so wichtige Rolle beim Atmungs-Prozess der Menschen und Tiere spielt.

Während uns unser früheres Beispiel durch die Bildung eines neuen Körpers infolge Vereinigung verschiedener Stoffe einen chemi-

schen Prozess synthetischer, d. h. aufbauender Natur vor Augen geführt hat, zeigt uns das zweite einen Vorgang analytischer d. h. zersetzender Art und wir haben dadurch das Wesen der chemischen Prozesse im allgemeinen kennen gelernt, welches stets, bei aller Verschiedenheit der einzelnen Vorgänge, darin besteht, dass eine Veränderung der stofflichen Natur der Körper stattfindet. Aber mit dieser qualitativen Veränderung des Stoffes geht gleichzeitig eine Gesetzmässigkeit von grosser Bedeutung bei den chemischen Prozessen in Bezug auf ihren quantitativen Verlauf vor sich, und wenn wir bei den angeführten Beispielen bestimmte Gewichtsmengen zur Einleitung der Prozesse verwenden und dann auch die Gewichtsmengen der Stoffe bestimmen, welche nach Verlauf der Reaktion entstanden sind, so finden wir, dass beide übereinstimmen, wir finden, dass die Gewichte der neu gebildeten Substanzen genau denjenigen gleich sind, von denen wir ausgegangen sind. Damit ist zugleich der Beweis geliefert, dass das wichtigste Gesetz von der Unzerstörbarkeit und Unerschaffbarkeit des wägbaren Stoffes in der Natur, das man unter dem Namen des Gesetzes von der Erhaltung der Materie zusammenfasst, auch für die chemischen Prozesse vollste Giltigkeit hat.

Ausserdem aber finden wir die weitere Gesetzmässigkeit, dass die Gewichtsmengen der bei einem chemischen Prozess aufeinander einwirkenden oder bildenden Stoffe zu einander in einem ganz bestimmten, unveränderlichen Verhältnis stehen, sodass z. B. eine gegebene Gewichtsmenge Eisen sich nur mit einer unveränderlichen Gewichtsmenge Sauerstoff unter Mitwirkung von Wasser zu Eisenhydroxyd (dem Roste) zu verbinden vermag, wie auch stets die Gewichtsmengen Quecksilber und Sauerstoff, die sich aus dem roten Präcipitat bilden, in einem unabänderlichen Verhältnisse zueinander stehen müssen.

Wenn wir nun vermittelst der verschiedenen, uns zur Verfügung stehenden Hilfsmittel in ähnlicher Weise, wie wir dies bei unserem zweiten Beispiel getan haben, alle Körper, welche uns die Natur bietet, in solche Bestandteile zerlegen, welche eine Trennung in andere Stoffe nicht mehr zulassen, so finden wir, dass es im ganzen verhältnismässig wenig Stoffe sind, welche die Körper der Natur zusammensetzen. Man hat bis jetzt ca. 70 solcher Grundstoffe oder Elemente, wie man sie nennt, isoliert und man bezeichnet also in der Chemie mit dem Namen Element solche Stoffe, welche sich durch keinen Prozess in andere Bestandteile zerlegen lassen.

Der kleinste Teil eines Elementes oder einer chemischen Verbindung, welcher für sich im freien Zustande existieren kann, wird das Molekül genannt. Zerreibt man z. B. Kochsalz zu einem so feinen Pulver, dass eine weitere mechanische Zerkleinerung nicht möglich ist, so stellt ein solches feinstes Teilchen das Molekül dar. Nun besteht aber das Kochsalz aus zwei Elementen, aus Natrium und Chlor, folglich müssen auch beide Elemente im Molekül vorhanden sein und man bezeichnet diese kleinsten Elemententeilchen, die im Molekül vorhanden sind, als Atome. Es ist also das Atom eines Elementes die kleinste Menge desselben, welche an chemischen Verbindungen teilnimmt. In der Regel ist das Atom gleich dem halben Molekül. Es sind also zur Bildung eines Moleküls mindestens 2 Atome eines Elementes erforderlich.

Die Atome der Elemente treten untereinander nach ganz bestimmten Gewichtsverhältnissen zusammen und man bezeichnet die kleinsten Gewichtsmengen der Elemente, welche untereinander Verbindungen eingehen, als ihre Atom-Gewichte, wobei man das Gewicht des Wasserstoffes, des leichtesten aller Elemente, als Einheit annimmt. Dabei ist noch zu bemerken, dass eine Reihe von Elementen nicht nur in einem einzigen, sondern in mehreren verschiedenen Gewichtsverhältnissen zusammenzutreten vermögen und dabei Verbindungen bilden von durchaus verschiedenen Eigenschaften. Wenn man aber diese verschiedenen Gewichtsverhältnisse näher vergleicht, so zeigt sich, dass sie in ganz einfachen Beziehungen zu einander stehen, indem das Höhere stets ein einfaches Vielfaches des Niedrigsten ist.

In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten chemischen Elemente nebst ihren Atomgewichten verzeichnet; sie enthält ausserdem die Symbole, deren man sich zur Bezeichnung der chemischen Elemente bedient. Diese Symbole sind aus den Anfangsbuchstaben des lateinischen oder des griechischen Namens der Elemente gebildet, und es bedeutet z. B. H = Hydrogenium, Wasserstoff; O = Oxygenium, Sauerstoff; Ag = Argentum, Silber. Besitzen die lateinischen oder griechischen Namen mehrerer Elemente denselben Anfangsbuchstaben, so dient dieser für sich allein nur zur Bezeichnung eines einzigen dieser Elemente, während für die übrigen Elemente der Anfangsbuchstabe noch mit einem zweiten charakteristischen Buchstaben versehen wird. Es bedeutet z. B. B = Bor, Ba = Barium; Bi (Bismuthum) = Wismuth, Br = Brom.

Name des Elements	Symbol	Atomgew.	Name des Elements	Symbol	Atomgew.
Aluminium	Al	27,04	Mangan	Mn	54,8
Antimon (Stibium)	Sb	119,6	Natrium	Na	23,0
Arsen	As	74,9	Nickel	Ni	58,6
Barium	Ba	136,9	Phosphor	P	30,96
Blei (Plumbum)	Pb	206,4	Platin	Pt	194,31
Bor	B	10,9	Quecksilber (Hydrar-		
Brom	Br	79,76	gyrum)	Hg	199,8
Cadmium	Cd	111,7	Sauerstoff (Oxyge-		
Calcium	Ca	39,9	nium)	O	15,96
Chlor	Cl	35,4	Schwefel	S	31,98
Chrom	Cr	52,4	Selen	Se	78,87
Eisen (Ferrum)	Fe	55,88	Silber (Argentum)	Ag	107,66
Fluor	Fl	19,06	Silicium	Se	28,0
Gold (Aurum)	Au	196,2	Stickstoff (Nitroge-		
Jod	J	126,54	nium)	N	14,01
Kalium	K	39,03	Wasserstoff (Hydro-		
Kobalt	Co	58,6	genium)	H	1,0
Kohlenstoff	C	11,97	Wismuth (Bismuthum)	Bi	207,5
Kupfer	Cu	63,18	Zink	Zn	64,88
Magnesium	Mg	23,94	Zinn (Stannium)	Sn	117,35

Die Symbole der Elemente bedeuten nun nicht allein die betreffenden Grundstoffe, sondern zugleich ganz bestimmte Gewichtsmengen derselben und zwar ihre Atomgewichte, sodass z. B. das Symbol Ni 58,6 Gewichtsteile Nickel bedeutet.

Mit Hilfe der Symbole lassen sich die Zusammensetzungen der chemischen Verbindungen in Formeln ausdrücken, die uns nach dem Vorhergehenden angeben, aus welchen Grundstoffen die Verbindungen bestehen und in welchen Gewichtsverhältnissen die einzelnen Bestandteile darin enthalten sind. Oben haben wir gesehen, dass das Kochsalz aus einem Atom Natrium (Na) und einem Atom Chlor (Cl) besteht, seine Formel ist also $NaCl$ zu schreiben und diese sagt uns, dass ein Molekül Kochsalz aus 23 Gewichtsteilen Natrium und 35,4 Gewichtsteilen Chlor besteht, die zusammen 58,4 Gewichtsteile Kochsalz bilden.

Viele Verbindungen enthalten aber von einem bestimmten Elemente nicht nur ein Atom, sondern deren mehrere, und um dies in den chemischen Formeln auszudrücken, fügt man dem Symbol die entsprechende Zahl als Index an. Für das Wasser, das aus 2 Atomen Wasserstoff (H_2) und einem Atom Sauerstoff (O) besteht,

lautet also die Formel H_2O, woraus wir ersehen, dass 2 Gewichtsteile Wasserstoff mit 15,96 Gewichtsteilen Sauerstoff 17,96 Gewichtsteile Wasser bilden.

Desgleichen ermöglichen die Symbole und Formeln die chemischen Vorgänge in einfachster Weise durch Formelgleichungen auszudrücken, welche sowohl die Art der chemischen Umsetzung angeben, als auch gestatten, die Gewichtsmengen zu berechnen, die bei dem Umsatze der verschiedenen Stoffe in Reaktion getreten sind. Wenn wir hiernach unsere früheren Beispiele, an welchen wir uns das Wesen eines chemischen Prozesses klar zu machen versuchten, in diese chemische Sprache übertragen, so lauten für sie die Gleichungen folgendermassen:

1. $2\,Fe_2 + 3\,O_2 + 6\,H_2O = 4\,Fe(OH)_3$
Eisen Sauerstoff Wasser Eisenhydroxyd

2. $2\,HgO = Hg_2 + O_2$
Quecksilberoxyd Quecksilber Sauerstoff.

Wertigkeit der Elemente. Wenn man die Verbindungen, welche die Elemente untereinander eingehen, näher betrachtet und ihre Formeln vergleicht, so zeigt sich bald, dass ganze Gruppen von Verbindungen in analoger Weise zusammengesetzt sind. Diese Analogie der Zusammensetzung tritt sehr deutlich hervor bei den Verbindungen, welche eine Reihe von Elementen mit dem Wasserstoff eingeht und zwar stossen wir dabei auf vier verschiedene Gruppen von Verbindungen. Die Elemente der einen Gruppe, nämlich der Halogene Chlor, Brom, Jod, Fluor verbinden sich mit einem Atom Wasserstoff, die der zweiten, wozu Sauerstoff und Schwefel gehören, vermögen zwei Atome Wasserstoff zu sättigen; die der dritten, welche Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon umfasst, binden drei Atome Wasserstoff und endlich die Elemente der vierten Gruppe, Kohlenstoff und Silicium vereinigen sich mit vier Atomen Wasserstoff. Daraus müssen wir schliessen, dass jedem Elemente die Eigenschaft zukommt, sich maximal mit einer bestimmten Anzahl von Wasserstoff-Atomen zu verbinden, und diese Eigenschaft nennt man die Wertigkeit oder Valenz.

Je nachdem nun die Elemente sich mit 1, 2, 3 oder 4 Wasserstoff-Atomen vereinigen, bezeichnet man sie als 1-, 2-, 3- oder 4wertig und nennt alle Elemente, welche gleiche Wertigkeit besitzen, chemisch gleichwertig oder äquivalent. Solche äquivalente Elemente können sich in den chemischen Verbindungen Atom für Atom

vertreten und auch bei den ungleichwertigen ist ein Ersatz möglich, nur muss derselbe stets der Art erfolgen, dass ein zweiwertiges Atom an Stelle zweier Wasserstoff-Atome, ein dreiwertiges an Stelle von drei Wasserstoff-Atomen tritt, sodass also stets eine gleiche Anzahl Valenzen ausgetauscht wird. Demnach ist also ein Atom Chlor äquivalent einem Atom Wasserstoff, und wenn in einer Verbindung eine Substitution von Wasserstoff durch Chlor erfolgt, so kann diese nur in der Weise vor sich gehen, dass ein Atom Chlor an Stelle von einem Atom Wasserstoff tritt, woraus folgt, dass 35,4 Gewichtsteile Chlor äquivalent einem Gewichtsteil Wasserstoff sind. Andererseits ist ein Atom Sauerstoff gleichwertig 2 Atomen Wasserstoff, oder 15,96 Gewichtsteile des ersteren sind äquivalent 2 Gewichtsteilen des letzteren. Eine gegenseitige Vertretung dieser beiden Elemente muss also stets in dem Verhältnis 15,96 zu 2 stattfinden. Da die Elemente Stickstoff, Phosphor etc. 3 Atome Wasserstoff zu binden vermögen, so muss auch der gegenseitige Ersatz so erfolgen, dass ein Stickstoff-Atom an Stelle von 3 Wasserstoff-Atomen tritt, oder dass $\frac{14{,}01}{3} = 4{,}67$ Gewichtsteile Stickstoff 1 Gewichtsteil Wasserstoff ersetzen. Endlich ist ein Atom Kohlenstoff oder Silicium gleichwertig mit 4 Atomen Wasserstoff, d. h. es sind 11,97 Gewichtsteile Kohlenstoff äquivalent 4 Gewichtsteilen Wasserstoff oder 1 Gewichtsteil Wasserstoff wird durch 3 Gewichtsteile Kohlenstoff ersetzt. Diese für einige Elemente ermittelten Gewichtsmengen, welche gleichwertig sind mit einem Gewichtsteil Wasserstoff oder überhaupt mit einem Gewichtsteil eines einwertigen Elementes nennt man die Verbindungs- oder Äquivalentgewichte, und leitet sie in ähnlicher Weise für alle übrigen Elemente ab.

Während die Elemente gegenüber dem Wasserstoff eine constante Wertigkeit bewahren, zeigen viele gegenüber anderen Elementen z. B. Sauerstoff und Chlor eine wechselnde, auch von der Wasserstoff-Wertigkeit verschiedene Valenz, sodass z. B. dasselbe Element gegenüber einem zweiten in einer Verbindung 3wertig, in einer anderen 5wertig auftreten kann. Als Beispiel mögen die Verbindungen des Phosphors mit Chlor dienen. Beide bilden sowohl eine Verbindung PCl_3, als auch eine solche PCl_5; im ersteren Falle sind 3 Atome Chlor oder $3 \times 35{,}4$ Gewichtsteile äquivalent einem Atom Phosphor oder 30,96 Gewichtsteilen. Diese Fähigkeit verschiedener Elemente mit ganz ungleichmässiger Valenz begabt zu sein, zwingt uns zu der Annahme, dass die Wertigkeit keine charakte-

ristische Eigenschaft der Elemente ist, sondern dass sie abhängt von der Natur der sich untereinander verbindenden Elemente und dass sie auch beeinflusst wird von den Bedingungen, unter welchen die Bildung der chemischen Verbindungen stattfindet.

Ordnet man nun die wichtigsten Elemente nach ihrer Wertigkeit, so kommt man zu folgenden Gruppen:

Einwertige Elemente: Wasserstoff, Chlor, Brom, Jod, Fluor, Kalium, Natrium, Silber.

Zweiwertige Elemente: Sauerstoff, Schwefel, Barium, Strontium, Calcium, Magnesium, Cadmium, Zink, Blei, Kupfer, Quecksilber.

Zwei- u. dreiwertige Elemente: Eisen, Kobalt, Nickel, Mangan.

Dreiwertige Elemente: Bor, Aluminium, Gold.

Drei- u. fünfwertige Elemente: Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon, Wismuth,

Vierwertige Elemente: Kohlenstoff, Silicium, Zinn, Platin.

Wir werden später in dem Kapitel über die Grundzüge der Elektrochemie bei der Entwickelung der Faraday'schen Gesetze an diese Ausführungen anknüpfen müssen und ihre Wichtigkeit wird uns alsdann klar vor Augen treten.

Metalle, Metalloide. Seit langer Zeit teilt man aus Gründen der Zweckmässigkeit sämtliche Elemente nach der mehr oder weniger grossen Übereinstimmung ihrer physikalischen Eigenschaften in zwei Klassen, die Metalle und Nicht-Metalle, welch letztere man auch Metalloide nennt, ein und reiht unter die erste Gruppe diejenigen Elemente, welche den bekannten Metallglanz besitzen, die undurchsichtig oder höchstens in dünnen Plättchen durchscheinend sind, und welche die Wärme und die Elektrizität gut leiten. Dagegen zählt man die übrigen Elemente, welchen derartige gemeinsame physikalische Eigenschaften ganz fehlen, zu den Nicht-Metallen oder Metalloiden. Beide Körpergruppen, welche man auf Grund dieser Einteilungsweise erhält, zeigen auch in chemischer Beziehung Übereinstimmungen in ihrem Verhalten, welche die Klassifizirung rechtfertigen und zwar bilden die Metalloide mit Wasserstoff leicht flüchtige, meistens gasförmige Verbindungen, während die Metalle sich nur seltener mit Wasserstoff vereinigen und jedenfalls keine flüchtigen Verbindungen mit ihm bilden. Auch die Verbindungen, welche

die Metalloide mit dem Sauerstoffe bilden, weisen, wenn man ihr Verhalten zu Wasser betrachtet, ganz charakteristische Erscheinungen auf, grundverschieden von denjenigen, welche die Verbindungen der Metalle mit Sauerstoff zeigen. Auf diese Verschiedenheiten werden wir eingehend zurückzukommen haben. Ferner stossen wir auf einen sehr bemerkenswerten und speciell für unser Gebiet äusserst wichtigen Unterschied bei der Einwirkung des elektrischen Stromes auf die Verbindungen zwischen Metallen und Metalloiden, indem dabei stets die Metalle an dem elektronegativen Pole, dagegen die Metalloide an dem elektropositiven Pole abgeschieden werden.

Aber trotz dieser einerseits differierenden und andererseits übereinstimmenden Eigenschaften kommt man auf Grund der obigen Betrachtungen zu keiner scharfen Trennung der Elemente und je nachdem man bald das eine, bald das andere Verhalten in den Vordergrund stellt, fällt die Klassifizirung in Bezug auf einzelne Elemente verschieden aus. Man ist gezwungen, bald ein Element zu den Metalloiden, bald zu den Metallen zu zählen.

Dagegen ergibt sich eine unzweideutige Einteilung, wenn man das Verhalten der Elemente gegen die später zu besprechenden Säuren als Unterscheidungs-Prinzip festhält, wie dies auch nunmehr in der Wissenschaft geschieht. Auf diesem Wege erhält man zwei scharf getrennte Gruppen und zwar umfasst die eine diejenigen Elemente, welche mit den Säuren Wasserstoff zu entwickeln vermögen und dies sind eben die Metalle, während die Elemente der andern Gruppe diese Fähigkeit nicht besitzen und zu den Metalloiden gezählt werden. Darnach ergibt sich folgende Einteilung:

Metalloide: Chlor, Brom, Jod, Fluor, Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff, Phosphor, Bor, Kohlenstoff, Silicium.

Metalle: Kalium, Natrium, Lithium, Magnesium, Calcium, Barium, Strontium, Aluminium, Zink, Eisen, Mangan, Chrom, Nickel, Cobalt, Kupfer, Cadmium, Arsen, Antimon, Zinn, Blei, Wismuth, Quecksilber, Silber, Gold, Platin.

Säuren, Basen, Salze. Wir haben schon hervorgehoben, dass die Verbindungen der Metalloide mit dem Sauerstoff ein anderes Verhalten gegen Wasser zeigen, als die Verbindungen der Metalle mit ihm, und wir müssen dieses Verhalten genauer betrachten, weil wir dadurch zu äusserst wichtigen Klassen von chemischen Verbindungen geführt werden.

Alle Elemente, nur das Fluor und einige wenige seltenere ausgenommen, zeigen eine grosse Verwandtschaft zu dem Sauerstoff, dem weitverbreiteten Element, das mit dem Stickstoff die Luft zusammensetzt und mit dem Wasserstoff das Wasser bildet, und treten leicht mit ihm in Reaktion. Durch die sich hierbei abspielenden Vorgänge wird die grosse Klasse der Oxyde gebildet und man bezeichnet allgemein den chemischen Prozess, bei welchem eine Aufnahme von Sauerstoff stattfindet als Oxydation, während der entgegengesetzte Vorgang, der eine Entziehung von Sauerstoff aus einer Substanz bezweckt, Reduktion genannt wird.

Bringen wir diese Oxyde mit Wasser zusammen, so erteilen sie demselben, abgesehen von einigen wenigen, den sogen. indifferenten Oxyden, entweder einen sauren Geschmack und die Fähigkeit den blauen Lackmusfarbstoff zu röten und mit Metallen Wasserstoff zu entwickeln, oder sie erteilen dem Wasser einen laugenartigen Geschmack und die Eigenschaft den bei dem vorhergehenden Versuch rot gefärbten Lackmusfarbstoff wieder zu bläuen. Die Oxyde der ersten Art sind vorzugsweise unter Mitwirkung der Elemente gebildet, welche den Metalloiden angehören, während die der zweiten Art, neben dem Sauerstoff ausschliesslich Metalle enthalten.

Die beiden Körperklassen, welche wir auf diesem Wege kennen gelernt haben und die ganz verschiedene, ja geradezu entgegengesetzte Eigenschaften besitzen, sind die Säuren und die Basen, die wir nun einzeln besprechen müssen.

Säuren: Als charakteristische Eigenschaften der Säuren haben wir kennen gelernt ihren sauren Geschmack, ihre Fähigkeit den blauen Lackmusfarbstoff zu röten und mit Metallen, wozu sich besonders Magnesium eignet, Wasserstoff zu entwickeln. Wenn wir nun die chemischen Zusammensetzungen aller Verbindungen, welche die vorbeschriebenen Eigenschaften besitzen, näher prüfen, so finden wir, dass alle, ohne Ausnahme und ohne Rücksicht auf ihre übrigen Bestandteile, Wasserstoff enthalten, der durch Metalle ersetzbar ist. Dieser Wasserstoff kann in den Verbindungen in einem oder mehreren Atomen vorhanden sein und man unterscheidet darnach, je nach der Zahl der vorhandenen Wasserstoffatome 1-, 2-, oder mehr basische Säuren.

Unter den Säuren unterscheidet man ferner zwischen den sauerstofffreien, zu welchen die Haloidsäuren z. B. die Salzsäure gehören und den sauerstoffhaltigen, welche daher Sauerstoffsäuren genannt werden. Die letztere Gruppe umfasst die Mehrzahl der

Säuren und die bekannte Schwefelsäure und Salpetersäure gehören zu ihr. Aber das charakteristische Merkmal der Säuren besteht einzig darin, dass sie durch Metalle vertretbaren Wasserstoff enthalten.

Basen: Die zweite Gruppe von Oxyden erteilt dem Wasser, wie wir gesehen haben, einen laugenartigen Geschmack und die Fähigkeit den durch Säure geröteten Lackmusfarbstoff wieder blau zu färben und wir benützen diese Eigenschaften als wertvolle Mittel zur Charakterisierung der Substanzen als Basen. Trotzdem ist mit den obigen Definitionen der Begriff der Basen nicht unzweideutig festgelegt, und wir müssen wiederum zur Ergründung ihrer wesentlichen Natur ihre genaue Zusammensetzung mit Hilfe der Analyse feststellen, wie wir es bei den Säuren getan haben. Dabei ergibt sich nun, dass alle basischen Verbindungen neben Metallen oder metallähnlichen Atomgruppen, Sauerstoff und Wasserstoff enthalten und dass die letzteren Elemente stets in gleicher Atomzahl vorhanden sind und zwar in Form von Hydroxylgruppen OH. Je nach ihrer Wertigkeit verbinden sich die Metalle mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen zu Basen und man unterscheidet darnach einsäurige oder mehrsäurige Basen, entsprechend der Anzahl der in der Verbindung enthaltenen Hydroxylgruppen.

Salze: Die eben besprochenen Gruppen von chemischen Verbindungen zeigen nun ein ganz bemerkenswertes Verhalten insofern, als sie bei der gegenseitigen Einwirkung ihre charakteristischen Merkmale auszugleichen, zu sättigen vermögen, sodass vermittelst einer basischen Verbindung die spezifischen Eigenschaften einer Säure und vermittelst einer Säure die spezifischen Eigenschaften einer Base beseitigt werden können.

Ein Beispiel wird uns diesen Vorgang klar machen. Wenn wir zu einer bestimmten Menge Salzsäure einige Tropfen blauen Lackmusfarbstoff bringen, so wissen wir aus dem Vorhergehenden, dass die Flüssigkeit infolge ihrer sauren Eigenschaften den blauen Farbstoff verändert und dass sie eine rote Färbung annimmt. Setzen wir hierzu tropfenweise verdünnte Natronlauge, die wir als basische Verbindung kennen, so bemerken wir, dass stets an der Stelle, an welcher die Lauge auf die Säure fällt, die rote Farbe momentan verschwindet und einer blauen weicht. Fahren wir mit dem Zusatz der Lauge vorsichtig fort und rühren die Flüssigkeit dabei beständig durch, so kommt plötzlich ein Punkt, bei welchem ein einziger Tropfen der Lauge die rote Färbung der ganzen Flüssigkeit beseitigt und sie in ein schwaches Blau überführt. Ist von der

Lauge nicht mehr als gerade zum Farbenumschlag nötig war in die Flüssigkeit gebracht worden, so besitzt die letztere nunmehr weder die Eigenschaften einer Säure noch einer Base, sie ist, wie man sagt, neutral geworden. Einen Vorgang der eben beschriebenen Art, bei welchem der saure Charakter einer Verbindung durch den basischen einer anderen oder umgekehrt ausgeglichen wird, bezeichnet man in der Chemie als Neutralisation.

Das Beispiel zeigt uns, und in dem späteren praktischen Teile werden wir noch oft erkennen, dass es häufig von Wichtigkeit ist, zu wissen, ob eine Flüssigkeit saure, basische oder neutrale Eigenschaften besitzt oder, wie man auch sagt, ob sie sauer, basisch oder neutral reagiert. Um hierüber zu entscheiden bedient man sich der sogenannten Reagenz-Papiere, die aus ungeleimtem Papier bestehen und mit verschiedenen organischen Farbstoffen, vorgugsweise mit blauer oder durch Säuren schwach geröteter Lackmustinktur, gefärbt sind. Taucht man kleine Streifen dieser Papiere in die Flüssigkeit, welche man prüfen will, so wird blaues Lackmuspapier rot gefärbt, wenn die Flüssigkeit eine saure Reaktion besitzt, während rotes Lackmuspapier gebläut wird, wenn die Flüssigkeit eine alkalische oder basische Reaktion aufweist. Solche Flüssigkeiten endlich, welche weder blaues noch rotes Lackmuspapier verändern, reagieren neutral, sie besitzen eine neutrale Reaktion. Kehren wir zu unserem Beispiel zurück, an welchem wir den Neutralisationsvorgang zwischen Säure und Base geschildert haben, so wird uns vor Allem interessieren zu erfahren, ob diese Ausgleichung der beiderseitigen Eigenschaften nach gewissen Gesetzmässigkeiten verläuft, und welcher Art dieselben sind. Wir werden ferner Aufschluss darüber wünschen, welche chemischen Verwandlungen bei dem Prozess stattgefunden haben und werden die Produkte kennen lernen wollen, welche neu entstanden sind.

Um uns Klarheit über diese Fragen zu verschaffen, nehmen wir eine bestimmte Menge einer Säure und geben zu ihr in gleicher Weise, wie bei dem geschilderten Beispiele, so lange von einer Lauge zu, bis die Säure eben neutral ist, worüber uns der Farbenumschlag der Lackmusflüssigkeit orientiert. Nehmen wir dann eine andere Menge derselben Säure und verfahren ebenso mit ihr, so finden wir, dass die verbrauchten Mengen an Basen in demselben Verhältnis zueinander stehen, wie die angewandten Säuremengen, sodass, wenn in einem Fall auf 50 ccm der Säure 30 ccm der Lauge zur Neutralisation gebraucht wurden, im zweiten Fall bei

Verwendung derselben Säure und derselben Lauge auf 75 ccm der Ersteren 45 ccm der Letzeren nötig waren, um eine neutrale Lösung zu erhalten. Man mag nun diese Versuche mit den beliebigsten Säuren und Basen wiederholen, immer findet man dieselbe Gesetzmässigkeit, und wir sehen also, dass die Neutralisation zwischen Säuren und Basen in ganz bestimmten Mengen verläuft und dass zur Neutralisation einer gewissen Menge einer Säure eine ganz bestimmte Menge einer Base nötig ist und umgekehrt.

Von dieser Gesetzmässigkeit wird in der analytischen Chemie bei den titrimetrischen Methoden vielfach Anwendung gemacht, um den Gehalt einer Säure vermittelst einer Base von bekanntem Gehalte und umgekehrt zu bestimmen.

Damit wir nun auch erfahren, welche neuen Produkte bei der Neutralisation zwischen Säuren und Basen entstehen, konzentrieren wir die neutrale Lösung, welche wir bei unserem Beispiel erhalten haben, durch Verdampfen und finden bald, dass sich aus der Flüssigkeit eine weisse Substanz in kleinen Krystallen abscheidet, die nach der Analyse aus Natrium (Na) und Chlor (Cl) besteht und also das bekannte Kochsalz ($NaCl$) ist. Ausser dem Kochsalz ist aber bei dem chemischen Prozess noch Wasser (H_2O) entstanden, wovon wir ebenfalls durch die Analyse Kenntnis erhalten.

Wählen wir bei einem zweiten Beispiel als Säure die Schwefelsäure (H_2SO_4), neutralisieren mit Ätzkali (KOH) und bestimmen wiederum die entstandenen Produkte, so kommen wir zu einer Substanz, deren Zusammensetzung nach der Analyse K_2SO_4 ist, also Kaliumsulfat darstellt, während als weiteres Produkt wiederum Wasser sich gebildet hat. In ganz analoger Weise verläuft der Neutralisationsvorgang bei beliebigen Säuren und Basen, und wir ersehen daraus, dass zunächst jede Neutralisation einer Säure und einer Base von der Bildung von Wasser begleitet ist, und dass ausserdem das Metall der Basen mit dem nach Austritt des Wasserstoffes aus der Säure verbleibenden Rest eine neue neutrale Verbindung bildet, welche man Salz nennt.

Diese Vorgänge stellen sich übersichtlicher dar, wenn man sie in chemische Formeln fasst, und wir haben für unsere Beispiele zu schreiben:

HCl	+	$NaOH$	=	H_2O	+	$NaCl$
Salzsäure		Natronhydrat		Wasser		Chlornatrium (Kochsalz)
H_2SO_4	+	$2KOH$	=	H_2O	+	K_2SO_4
Schwefelsäure		Kaliumhydrat		Wasser		Neutr. schwefels. Kalium

welche uns deutlich den Zusammenhang, der zwischen den Säuren, Basen und Salzen besteht, zeigen.

Die Bildung der Salze aus den Säuren kommt also, wie wir gesehen haben, dadurch zu stande, dass die Wasserstoff-Atome der letzteren durch Metalle ersetzt werden. Dieser Ersatz des Wasserstoffes kann aber nach den Ausführungen eines früheren Kapitels nur entsprechend der Wertigkeit der Metalle erfolgen, sodass ein einwertiges Metall nur an Stelle eines Wasserstoff-Atomes, ein zweiwertiges nur an Stelle von zwei Wasserstoff-Atomen u. s. w. zu treten vermag. Geht man nun von einer einbasischen Säure aus, also einer solchen, welche im Molekül nur ein Wasserstoff-Atom enthält, so lassen sich daraus nur Salze herstellen, in welchen aller Wasserstoff durch Metalle vertreten ist, die also neben dem Metall keine freien Wasserstoff-Atome mehr enthalten und man gewinnt hierbei ausschliesslich Salze der oben beschriebenen Art, nämlich neutrale Salze. Wählt man dagegen eine mehrbasische Säure, so kann man in ihr entweder die Wasserstoff-Atome nur teilweise durch Metalle ersetzen, oder man kann sie alle durch Metalle vertreten lassen. Im ersteren Falle gelangt man zu Salzen, welche noch einen sauren Charakter besitzen, die neben einem Metall noch Wasserstoff enthalten und die man saure Salze nennt, während im zweiten Falle die neutralen Salze entstehen, welche wir schon kennen gelernt haben. Betrachten wir als Beispiel die Salze, welche die Schwefelsäure zu bilden vermag, bekanntermassen eine zweibasische Säure, die somit zwei Wasserstoff-Atome im Molekül enthält, und sättigen wir in ihr zunächst nur ein Wasserstoff-Atom durch ein einwertiges Metall, zum Beispiel durch Natrium, indem wir zu der Säure nur soviel Natronlauge geben, dass sie nur zur Hälfte gesättigt ist. Konzentrieren wir dann diese noch stark sauer reagierende Lösung genügend weit, so scheidet sich ein Salz ab, das durchaus sauere Eigenschaften besitzt und das, wie die Analyse ergibt, die chemische Formel $NaHSO_4$ besitzt und verschieden ist von dem neutralen schwefelsauren Natron, das wir erhalten, wenn wir die Schwefelsäure vollständig mit Ätznatron sättigen, d. h. wenn wir die Schwefelsäure bis zur neutralen Reaktion mit Natronlauge versetzen. Die eben beschriebenen beiden Vorgänge werden durch nachfolgende Gleichungen veranschaulicht, welche uns auch klar den Unterschied erkennen lassen, der zwischen neutralen und sauren Salzen besteht:

1.	H_2SO_4 +	NaOH =	NaHSO_4	+ H_2O
	Schwefelsäure	Natronhydrat	Saur. schwefels. Natron	Wasser.
2.	H_2SO_4 +	2NaOH =	Na_2SO_4	+ $2H_2O$
	Schwefelsäure	Natronhydrat	Neutr. schwefels. Natron	Wasser.

In ganz analoger Weise wie eine zweibasische Säure zwei Reihen von Salzen zu bilden vermag, können von einer dreibasischen Säure z. B. der Phosphorsäure drei Reihen von Salzen abgeleitet werden u. s. w., sodass allgemein eine mehrbasische Säure so viel Salzreihen bilden kann, als sie Wasserstoffatome im Molekül enthält.

Nomenclatur der Salze: In Übereinstimmung mit der gegebenen Definition der Salze, wonach sie sich von den Säuren durch Ersetzung des Wasserstoffes durch Metalle ableiten, klassifiziert man die Salze nach den Säuren, welche ihnen gemeinsam sind und bezeichnet z. B. diejenigen, welche von der Schwefelsäure sich ableiten, als schwefelsaure Salze oder Sulfate. Zur Unterscheidung der verschiedenen Metallsalze derselben Säure fügt man noch den Namen des betreffenden Metalles hinzu, das in dem Salze enthalten ist. Demnach lautet z. B. die wissenschaftliche Bezeichnung für den durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Zink entstandenen Zinkvitriol, schwefelsaures Zink oder Zinksulfat. In derselben Weise werden die Bezeichnungen für die Salze der anderen Säuren gebildet und man nennt Nitrate oder salpetersaure Salze diejenigen, die sich von der Salpetersäure ableiten; Phosphate oder phosphorsaure Salze diejenigen, welche sich von der Phosphorsäure ableiten etc. Man nennt ferner diejenigen Salze, in welchen sämtliche Wasserstoff-Atome der Säuren, von denen sie sich ableiten, durch Metall-Atome ersetzt sind, neutrale, normale oder primäre Salze, im Gegensatz zu den sauren oder sekundären Salzen, die bekanntlich neben Metall-Atomen auch Wasserstoff-Atome im Molekül enthalten. Endlich kennzeichnet man die Salze noch dadurch, dass man mit Hilfe der griechischen Zahlwörter Mono- Di- etc. die Anzahl Metall-Atome angibt, die in einem Säuremolekül enthalten sind. Bei Benützung der letzteren Bezeichnungsweise lautet der wissenschaftliche Name für das saure schwefelsaure Natrium Mononatriumsulfat, für das neutrale schwefelsaure Natrium Dinatriumsulfat.

Elektrochemische Grundlinien.

Elektrolyte. Lösungen von chemischen Verbindungen, welche durch den Strom zersetzbar sind, werden Elektrolyte genannt. Damit eine solche Lösung durch den Strom zersetzt werden kann ist es nötig, dass sie den elektrischen Strom leitet.

Man unterscheidet Leiter und Nichtleiter der Elektrizität und wir sahen bereits weiter oben, dass die Metalle Leiter der Elektrizität sind, die meisten Metalloide dagegen, z. B. Schwefel, den elektrischen Strom nicht fortleiten.

Die Leiter teilt man ein in Leiter erster Klasse, zu denen die Metalle gehören und in Leiter zweiter Klasse; diese letzteren sind der Hauptsache nach die wässerigen Lösungen der Metallsalze und anderer gewisser Stoffe.

Die Leiter erster Klasse erfahren beim Durchgange des elektrischen Stromes keine wahrnehmbare stoffliche Veränderung, höchstens eine Erwärmung, dagegen erfahren die Leiter zweiter Klasse beim Stromdurchgange eine chemische Veränderung insofern als an den Eintrittsstellen der stromführenden metallischen Leiter in die Lösung deren Bestandteile getrennt und ausgeschieden werden.

Diese Erscheinung der chemischen Zersetzung von Stoffen, bez. Verbindungen durch den Strom wird Elektrolyse genannt und die Leiter zweiter Klasse, welche einer solchen Zersetzung unterliegen, bezeichnet man als Elektrolyte.

Die Metallplatten, durch die der Strom in die Elektrolyte ein- und austritt, heissen Elektroden; die positive Elektrode, durch welche der Strom eintritt, wird Anode, die negative Elektrode, durch die er den Elektrolyten verlässt, Kathode genannt.

Jonen. Mit dem Namen Jonen werden die durch den Strom aus den chemischen Verbindungen abscheidbaren Bestandteile bezeichnet.

Unterwirft man eine Chlornatriumlösung der Elektrolyse, so wird das Chlornatrium zerlegt; an der positiven Elektrode scheidet sich Chlor ab, an der negativen Elektrode Natrium. Es sind also Chlor und Natrium die Jonen des Chlornatriums. Zerlegt man eine Säure durch den elektrischen Strom, so scheidet sich an der negativen Elektrode stets Wasserstoff, an der positiven Elektrode der andere Bestandteil der Säure ab.

Die an den negativen Elektroden abgeschiedenen Jonen werden Kationen genannt, es sind also in obigen Beispielen das Natrium

und der Wasserstoff die Kationen des Chlornatriums bez. der Säure. Sie wandern von der positiven zur negativen Elektrode.

Die übrigen Jonen der Verbindungen wandern von der negativen zur positiven Elektrode (Anode) und gelangen an dieser zur Abscheidung; diese an der Anode abgeschiedenen Jonen heissen die Anionen. Chlor ist also das Anion des Chlornatriums und ebenso der Chlorwasserstoffsäure und anderer Chlorverbindungen.

Die Jonen zeigen zum Teil ganz andere Eigenschaften als diejenigen Elemente, deren Namen sie führen. Das Jon Wasserstoff der Säuren z. B. ist nicht als Gas bekannt, sondern nur in Lösung, während das Element Wasserstoff gasförmig und in Wasser sehr wenig löslich ist. Während ferner das Wasserstoffjon die charakteristischen Eigenschaften der Säuren, die wir oben kennen lernten bedingt, zeigt das Wasserstoffgas keine dieser Eigenschaften und man kann das Wasserstoffjon nur in wässerigen Lösungen von Säuren antreffen, in denen gleichzeitig die anderen Bestandteile der Säuren, welche Jonen-Eigenschaften besitzen, anwesend sind.

Ist in der Chlorwasserstoffsäure Wasserstoff als Jon vorhanden, so muss also das Chlor das andere Jon sein, weil diese Säure keine weiteren Bestandteile enthält, und dieses Chlorjon besitzt dieselben Eigenschaften, welche die Chlorjonen anderer Verbindungen, in denen es enthalten ist, also in allen löslichen Metallchloriden, zeigen. Diese Eigenschaften des Chlorjons sind aber wieder von denen des Chlors im gewöhnlichen elementaren Zustande ganz verschieden; das Chlorjon besitzt weder Geruch, noch die Farbe des Chlors, es besteht nur in Lösung und nicht als Gas und besitzt nicht die bleichenden Wirkungen des Chlorgases.

Allotropie. Die verschiedenen Eigenschaften eines Stoffes bei gleicher elementarer Zusammensetzung werden als verschiedene allotrope Zustände oder als Allotropie eines Stoffes bezeichnet. Das Wasserstoffjon und der gasförmige Wasserstoff sind also allotrope Zustände eines und desselben Elements, ebenso wie das Chlorjon und das gasförmige Chlor allotrope Zustände des Elementes Chlor sind.

Bei zusammengesetzten Jonen, welche andere Eigenschaften besitzen wie Stoffe gleicher Zusammensetzung, die nicht Jonen sind, wird eine derartige Erscheinung Isomerie genannt. Zwischen den allotropen Formen desselben Stoffes besteht der Unterschied, dass deren Energie-Inhalt verschieden ist.

Energieformen. Unter Energie versteht man die Arbeit und alles, was aus Arbeit entstehen und sich wieder in Arbeit um-

setzen kann. Man unterscheidet verschiedene Arten von Arbeit. Die Wirkung der mechanischen Arbeit drückt sich aus durch das Produkt aus Kraft und Weg, d. h. die Kraft, welche erforderlich ist, um einen Körper eine Strecke weit zu befördern. Schiebt man einen Wagen, so ist die Kraft, mit der man gegen den Wagen drückt multipliziert mit dem Wege, bez. der Länge, die der Wagen fortgeschoben wird, der Wert dieser Arbeit.

Man hat nun zu unterscheiden die Kraft, mit der der Mensch beim Schieben gegen den Wagen drückt und diejenige, mit der der Wagen gegen den das Schieben besorgenden Menschen drückt; im Vergleiche beider Kräfte spricht man von Kraft und Gegenkraft und aus der Physik ist uns bekannt, dass Kraft und Gegenkraft in allen Fällen einander gleich gross, aber entgegengesetzt gerichtet sind. Ebenso sind Arbeit und Gegenarbeit in allen Fällen gleich gross, aber entgegengesetzt gerichtet und es können beide Sätze zu dem Satze von der Erhaltung der Kraft und Arbeit verbunden werden, welcher lautet: Es geht keine Kraftmenge und keine Arbeitsmenge verloren; die aufgewendete Kraft und Arbeit findet sich stets in einer anderen bestimmten Form wieder vor.

Wenn man einen Wagen auf einen höheren Punkt einer schiefen Ebene geschoben hat, so hat er eine gewisse, dem Werte aus Kraft multipliziert mit Weg in der Richtung der Kraft entsprechende Arbeitsmenge in sich aufgenommen. Er besitzt eine gewisse Energie, die der Wagen wieder abgeben kann und abgibt, wenn man ihn loslässt; der Wagen läuft die schiefe Ebene hinab und die Geschwindigkeit, mit der er läuft, ist ebenfalls nur eine Energieform.

Wird ein Gegenstand an einer Schmirgelscheibe geschliffen, so wird eine gewisse Reibungsarbeit geleistet; der Gegenstand wird durch die Reibung warm. Die auftretende Wärme ist also eine andere Energieform der Reibungsarbeit, da nach dem Gesetze von der Erhaltung der Arbeit keine Arbeitsmenge in der Natur verloren geht.

Verbrennt man Kohle (C) an der Luft, so bildet sich Kohlensäure (CO_2). Das Gesetz von der Erhaltung der Materie lehrt, dass auch keine Substanz verloren geht, weshalb die durch die Verbrennung gebildete Menge Kohlensäure genau so gross sein muss, wie die vor der Verbrennung existierenden Mengen von Kohlenstoff und Sauerstoff der Luft. Letztere besitzen vor ihrer Vereinigung zu Kohlensäure eine andere Arbeits- oder Energiemenge, als nach der Vereinigung, die bei der Verbrennung erzeugte Wärme ist eine auf chemischem Wege erzeugte Energieäusserung.

Nachdem wir den Begriff der Energie an obigen Beispielen genügend erläutert haben, wenden wir uns wieder zu den Jonen. Das Chlorjon enthält wesentlich weniger Energie als das Chlor im gasförmigen Zustande, auch beim Wasserstoffjon ist ein Unterschied in der Energie gegen den Wasserstoff in Gasform erkennbar und es kann entweder ein Jon weniger Energie besitzen, als die andere allotrope Form, oder in anderen Fällen auch mehr.

Elektrolytische Dissociation. Im Jahre 1887 entdeckte Arrhenius, dass die Salze in ihren wässerigen Lösungen je nach dem Verdünnungsgrade und nach der Natur ihrer Verbindung mehr oder weniger weitgehend in selbständige Anteile, d. s. die Jonen, zerfallen, und man bezeichnet diese Erscheinung als elektrolytische Dissociation.

Nur diejenigen Verbindungen, welche sich in wässeriger Lösung dissociieren, also zerfallen, und somit Jonen bilden, können Leiter des Stromes sein, weil nur die Jonen einzig und allein die Fortbewegung des Stromes übernehmen und vermitteln. Man nimmt an, dass die Jonen mit einer gewissen Menge Elektrizität geladen sind, die Kationen mit positiver, die Anionen mit negativer Elektrizität, und dass sie sich, solange als kein Strom durch den Elektrolyten geht, frei in diesem bewegen. Leitet man aber einen Strom durch den Elektrolyten, so findet eine Anziehung der Jonen durch die Elektroden statt, die positiv geladenen Kationen werden von der negativ geladenen Kathode, die negativ geladenen Anionen von der positiv geladenen Anode angezogen. Infolge dieser Bewegungen, welche die Jonen zu den Elektroden ausführen, spricht man von einer Wanderung der Jonen.

Gelangen die Jonen an die Elektroden, so entladen sie sich, d. h. sie geben ihre Elektrizität an die Elektroden ab. Dabei verlieren sie ihre Jonennatur, es findet bei der Abscheidung der Jonen an den Elektroden eine Umwandlung der Jonen in die allotrope oder isomere Form des Elementes bez. der Verbindung ausnahmslos statt.

Vorgänge an den Elektroden. Wie bereits oben angeführt sind in den Salzen alle Metalljonen positiv, negativ dagegen die übrigen Jonen der Metallverbindung, der Säurerest.

Die an den Elektroden ankommenden Jonen besitzen das Vermögen, mit den Bestandteilen des Elektrolyts oder mit den Elektroden chemische Prozesse einzugehen, wie an folgenden Beispielen gezeigt werden mag.

Elektrolysiert man eine Lösung von Dikaliumsulfat (K_2SO_4) zwischen unangreifbaren Platinelektroden, so tritt folgender Fall ein. Die Kaliumjonen wandern an die Kathode, scheiden Kaliummetall

$$- \mid \longleftarrow \quad K_2 \mid SO_4 \quad \longrightarrow \mid +$$
Dikaliumsulfat

ab, welches aber bekanntlich im Wasser nicht bestehen kann, sondern sofort mit dem Lösungsmittel Kaliumhydroxyd (Ätzkali) nach folgender Gleichung bildet:

$$2\,K + 2\,H_2O = 2\,KOH + H_2$$
Kalium Wasser Ätzkali Wasserstoff

Dass diese Umsetzung in der geschilderten Weise vor sich geht, zeigt sich dadurch, dass bei der Elektrolyse des Dikaliumsulfates reichlich Wasserstoff entweicht.*) Anderseits wandert der Säurerest SO_4 an die Anode, welche, da sie aus unlöslichem Platin besteht, den Säurerest nicht zu sättigen vermag, dieser zersetzt sich daher ebenfalls mit Wasser nach folgender Gleichung um:

$$SO_4 + H_2O = H_2SO_4 + O$$
Schwefelsäurerest Wasser Schwefelsäure Sauerstoff

der Sauerstoff entweicht und die gebildete Schwefelsäure verbindet sich mit dem an der Kathode gebildeten Ätzkali wieder zu Dikaliumsulfat.

Der gleiche Fall einer Sauerstoffentweichung zeigt sich bei der Elektrolyse sehr verdünnter Salzsäure mit Platinelektroden; an der Kathode entweicht Wasserstoff, an der Anode erscheint aber kein Chlor, sondern es entweicht eine äquivalente Menge Sauerstoff. Das Wasser wird nämlich unter Bildung von Chlorwasserstoff und Sauerstoff durch das Chlor zersetzt, entsprechend der Gleichung:

$$Cl_2 + 2\,H_2O = 4\,HCl + O_2$$
Chlor Wasser Chlorwasserstoff Sauerstoff.

Der in beiden Fällen auftretende Sauerstoff und der im erstgenannten Beispiele auftretende Wasserstoff werden als **sekundäre** Produkte der Elektrolyse bezeichnet, da die primär, also zuerst abgeschiedenen Produkte unter den gegebenen Umständen nicht bestehen konnten und bei der Zersetzung oder Umsetzung mit dem Lösungsmittel diese in zweiter Linie entstehenden Produkte bildeten.

Elektrolysiert man Natriumhydroxyd (Ätznatron), so tritt an der Kathode Wasserstoff auf, weil das Natrium mit Wasser ebenso

*) Wir behalten zunächst diese Erklärung bei, obgleich nach Le Blanc auf Grund von Potentialmessungen anzunehmen ist, dass der Wasserstoff sich primär abscheidet und von den Wasserstoffjonen des dissociierten Lösungswassers herrührt.

wenig bestehen kann, wie das Kalium im erst gegebenen Beispiele, sondern wieder Natriumhydroxyd unter Entbindung von Wasserstoff bildet; an der Anode entladet sich das Hydroxyljon OH, welches für sich ebenfalls nicht bestehen kann, sondern nach folgender Gleichung Wasser und Sauerstoff bildet:

$$4\,OH = 2\,H_2O + O_2$$

Hydroxyd Wasser Sauerstoff.

Wenden wir uns nun zu den anderen Fällen, in denen die an den Elektroden abgeschiedenen Jonen mit ersteren selbst chemische Prozesse eingehen.

Es soll eine Lösung von Kupfersulfat (Kupfervitriol) $CuSO_4$ elektrolysiert werden. Die Kupferjonen wandern zur Kathode und

$$- \mid \longleftarrow Cu \mid SO_4 \longrightarrow \mid +$$

Kupfersulfat.

lagern auf ihr das Kupfer in Form eines galvanischen Niederschlags ab, der Säurerest, das Anion, wandert zur Anode. Besteht diese aus einem löslichen Metalle, z. B. Kupfer, so sättigt sich der Säurerest am Kupfer, löst dieses auf und zwar in annähernd derselben Menge, in der Kupfer auf der Kathode abgelagert wird. Theoretisch sollte die durch den Säurerest von der Anode gelöste Menge der an der Kathode abgeschiedenen Metallmenge genau entsprechen, in der Praxis ist das aber nicht der Fall, weil der Säurerest partiell auch anderen Zersetzungen unterliegt besonders der Bildung von H_2SO_4 unter Abscheidung von Sauerstoff.

In gleicher Weise wie die Kupfervitriol-Elektrolyse verlaufen alle anderen, bei denen Metallanoden verwandt werden, die vom abgeschiedenen Säurerest gelöst werden können.

Wir sahen oben, dass sekundäre Produkte bei der Elektrolyse, entweichen können; auch die Metallabscheidung auf der Kathode kann auf sekundäre Weise zu stande kommen und zwar wird dies bei den galvanischen Prozessen meistens absichtlich herbeigeführt. Bei dem oben angeführten Beispiele der Elektrolyse von Kupfervitriol konnte das Kupfer nur primär zur Abscheidung gelangen; setzt man aber der Kupfervitriollösung etwas Schwefelsäure zu, so erfolgt die Kupferabscheidung sekundär. Die Schwefelsäure ist in verdünntem Zustande stärker dissociiert als die Vitriollösung, die Jonen der Schwefelsäure: Wasserstoff und Säurerest SO_4 übernehmen daher in erster Linie die Stromleitung, und die Wasserstoffjonen scheiden an der Kathode das Kupfer nach folgender Gleichung ab:

$$CuSO_4 + H_2 = Cu + H_2SO_4$$

Kupfervitriol Wasserstoff Kupfer Schwefelsäure

Bei der Elektrolyse eines aus Cyansilberkalium ($KAgCN_2$) enthaltenden Silberbades treten Kaliumjonen und Silbercyanidjonen ($AgCN_2$)*) auf:

(a) $- | \longleftarrow K | AgCN_2 \longrightarrow | +$

An der Kathode fällen die Kaliumjonen aus der Lösung des Cyansilberkalium metallisches Silber sekundär aus unter Bildung von Cyankalium nach folgender Gleichung:

(b) $K + KAgCN_2 = Ag + 2KCN$
Kaliumjon Cyansilberkalium Silber Cyankalium

Die Anionen $AgCN_2$ wandern an die Anode, zerfallen hier in Silbercyanür ($AgCN$) und Cyan (CN); die Cyanjonen lösen von der Anode Silber unter Bildung von Silbercyanür und es verbinden sich 2 Silbercyanür mit den oben (in b) freigewordenen 2 Cyankalium zu 2 Cyansilberkalium:

(c) $Ag + CN = AgCN$
Silber Cyan Silbercyanür

(d) $2AgCN + 2KCN = 2KAgCN_2$
Silbercyanür Cyankalium Cyansilberkalium

Die aus den Elektrolyten durch den elektrischen Strom abgeschiedenen Mengen der Stoffe unterliegen bestimmten Gesetzen, welche nach ihrem Entdecker die

Faraday'schen Gesetze genannt werden. Sowohl die primären als auch die sekundären Produkte der Elektrolyse folgen ihnen, denn die letzteren werden durch primäre Abscheidungen, denen die sekundären proportional und chemisch äquivalent sind, erzeugt. Das erste dieser Gesetze lautet:

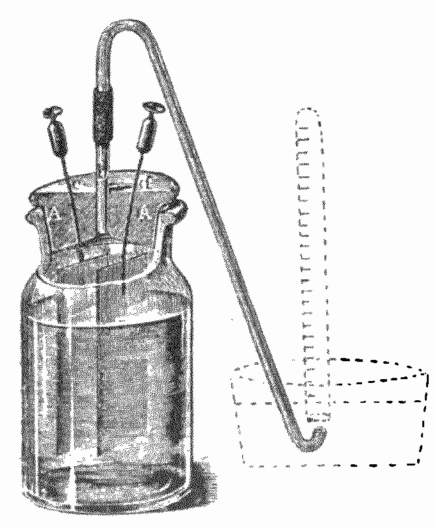


Fig. 7.

Die Menge der Stoffe, welche an den Elektroden abgeschieden werden ist der Stärke des elektrischen Stromes, den man durch den Elektrolyten geleitet hat und der Zeit genau proportional. Leitet man den Strom durch eine geschlossene, mit angesäuertem Wasser gefüllte Zersetzungszelle (Fig. 7), in der sich 2 Platinelektroden be-

*) Hittorf, Ostwald's Klassiker 23, § 45.

finden, die mit den Polen einer Stromquelle verbunden sind, so entwickelt sich an der positiven Elektrode Sauerstoff, an der negativen Elektrode Wasserstoff. Fängt man das entwickelte Gasgemisch (Knallgas) unter Wasser in einer graduirten Röhre auf, wie es die Figur 7 erkennen lässt, so lässt sich leicht feststellen, welche Menge Knallgas ein Strom von bestimmter Stärke in einer gewissen Zeit erzeugt. Lässt man einen Strom von doppelter Stärke die gleiche Zeit die Zersetzungszelle durchwandern, so findet man, dass die erzeugte Knallgasmenge doppelt so gross ist, als im ersten Falle.

Faraday liess dann die nämliche Strommenge durch eine Reihe hintereinander geschalteter Zersetzungszellen, welche Elektrolyte verschiedener Zusammensetzung enthielten, wandern, und stellte die durch eine gleiche Strommenge in den verschiedenen Zellen bewirkten Abscheidungen der Kationen quantitativ fest. Die erste Zersetzungszelle sei ein Wasserzersetzungsapparat nach Fig. 7, die zweite Zelle enthalte eine Cyansilberkaliumlösung mit etwas überschüssigem Cyankalium, die dritte Zelle enthalte eine angesäuerte Kupfersulfatlösung, die vierte eine Kupferchlorürlösung in Salzsäure.

Nach einer halbstündigen Dauer der Elektrolyse wird die Stromzuführung unterbrochen, die erzeugte Knallgasmenge gemessen und daraus die Wasserstoffmenge berechnet. Die aus Platin bestehenden Kathoden der anderen Zellen, deren Gewicht vor der Elektrolyse festgestellt war, werden mit Wasser, dann mit Alkohol und schliesslich mit Äther abgespült, gut getrocknet und wieder gewogen, woraus sich die in den einzelnen Zellen abgeschiedenen Metallmengen ergeben. Es wurden folgende Mengen gefunden:

Elektrolyt	I Verdünnte Schwefelsäure 1 : 15	II Cyansilber-Kalium, $K\,Ag\,Cy_2$	III Kupfersulfat $Cu\,SO_4$	IV Kupferchlorür $Cu\,Cl$
Menge der abgeschiedenen Kationen	67 ccm H = 6,00 mg H	650 mg Ag	190 mg Cu	380 mg Cu
Auf 1 mg H sind abgeschieden	1 mg H	108,33 mg Ag	31,66 mg Cu	63,3 mg Cu
Atomgewichte	1	108	63,3	63,3

Hieraus ergibt sich, dass die auf einen Gewichtsteil Wasserstoff bezogenen abgeschiedenen Mengen der Kationen fast genau diejenigen Mengen der Metalle darstellen, welche einer einzelnen Wertigkeit oder Valenz ihrer Atomgewichte entsprechen; in den Elektrolyten II und IV sind die Silber-Atome, bez. Kupfer-Atome ein-

wertig, im Elektrolyt III zweiwertig, es wurden deshalb in II und IV die der Einwertigkeit der Atome entsprechenden Metallmengen von 108,33 mg Silber (Fehler in %: 0,33) und 63,3 mg Kupfer abgeschieden, in III entsprechend der Zweiwertigkeit der Kupfer-Atome im Kupfervitriol nur eine Valenz im Betrage von 31,66 mg Kupfer.

Es lautet deshalb das zweite Faraday'sche Gesetz in der Fassung, die ihm v. Helmholtz gegeben: Die nämliche Strommenge macht in den verschiedenen Elektrolyten gleich viele Valenzen frei oder führt sie in andere Kombinationen über.

Wir sahen auf Seite 19, dass zur Entwicklung von 1 g Wasserstoff 96540 Coulomb durch den Elektrolyten wandern müssen; nach den Bestimmungen von F. u. W. Kohlrausch werden durch die Strommenge von 1 Coulomb aus Kupferoxydsalzen 0,3290 mg Kupfer oder durch 96540 Coulomb 31,65 g Kupfer frei gemacht. Diese Strommenge ist das

Elektrochemische Äquivalent, d. i. diejenige Anzahl Coulomb, welche den auf eine Valenz bezogenen und in Grammen ausgedrückten Anteil der Atomgewichte der Kationen (Metalle) bez. derer der Anionen, d. i. 1 Grammäquivalent in der Sekunde abspalten. Man braucht also zur Abscheidung von 1 Grammäquivalent Kupfer = 31,65 oder von 1 Grammäquivalent Silber = 108 jedesmal 96540 Coulomb.

Aus dem Faraday'schen Gesetze ergibt sich die auf Seite 47 angeführte Anschauung, dass der Stromdurchgang durch den Elektrolyten an die gleichzeitige Bewegung der Jonen gebunden ist und dass kein Strom durch den Elektrolyten wandern kann, wenn die Jonen fehlen. Die Jonen der Elektrolyte sind also mit bestimmten Elektrizitätsmengen geladen oder verbunden, es lässt sich daher auch der eine Teil des Faraday'schen Gesetzes nach Ostwald folgendermassen ausdrücken: Die mit gleichen Elektrizitätsmengen verbundenen Mengen der verschiedenen Jonen stehen im Verhältnis der Verbindungsgewichte dieser Jonen, und das ganze Gesetz lässt sich dahin zusammenfassen: In den Elektrolyten bewegt sich die Elektrizität nur gleichzeitig mit den Bestandteilen der Elektrolyte, das sind die Jonen. Die bewegten Elektrizitätsmengen sind den Mengen der Jonen proportional und betragen 96540 Coulomb oder ein Vielfaches davon für ein Molekül irgend eines Jons.

Wir lassen an dieser Stelle die Tabelle der elektrochemischen Äquivälente folgen und werden im praktischen Teile uns damit beschäftigen, aus den elektrochemischen Äquivalenten zu berechnen,

wie lange Zeit Niederschläge von einem gewissen bestimmten Gewichte zu ihrer Bildung gebrauchen, welche Stromstärke erforderlich ist, um dies zu bewirken u. s. w.; wir fügen gleichzeitig die spezifischen Gewichte der Metalle bei, da wir dieselbe bei den genannten Berechnungen brauchen.

	Elektrochemisches Äquivalent	Niederschlag in 1 Amperstunde	Spezif. Gewicht
Wasserstoff	0,104	0,0375	0,00009
Antimon	0,415	1,4940	6,8
Arsen	0,260	0,9360	5,7
Blei	1,074	3,8520	11,3
Eisen aus Oxyd-Salzen	0,193	0,6950	7,8
— — Oxydul-Salzen	0,290	1,0450	7,8
Gold aus Oxyd-Salzen	0,681	2,4520	19,2
— — Oxydul-Salzen	2,043	7,3560	19,2
Kobalt	0,305	1,0970	8,7
Kupfer aus Oxyd-Salzen	0,329	1,1840	8,8
— — Oxydul-Salzen	0,658	2,3680	8,8
Nickel	0,304	1,0940	8,6
Platin	0,504	1,8140	21,4
Silber	1,118	4,0250	10,5
Zink	0,339	1,2200	7,2
Zinn aus Oxyd-Salzen	0,309	1,1120	7,3
— — Oxydul-Salzen	0,618	2,2400	7,3

Der osmotische Druck. Die van 't Hoff'sche Theorie der Lösungsvorgänge hat insofern mit der Elektrochemie engen Connex gefunden, als die Nernst'sche Theorie der Erzeuung des galvanischen Stromes in den galvanischen Ketten, den Elementen, sich auf die van 't Hoff'schen Entdeckungen aufbaut.

Überschichtet man vorsichtig, um eine Mischung zu vermeiden, eine konzentrierte, stark blaue Lösung von Kupfervitriol in einem Glascylinder mit einer verdünnten, schwach blau gefärbten Lösung von Kupfervitriol und überlässt den Cylinder der Ruhe, so ist zu beobachten, dass die schwachblaue Lösung allmählich intensiver blau wird, während die konzentrierte Lösung heller wird. Die Moleküle des Kupfervitriols diffundieren so lange aus der konzentrierten Lösung in die schwächere Lösung bis die Flüssigkeit gleichmässig konzentriert geworden ist.

Diese Erscheinung basiert auf dem gleichen Gesetze, dem die Gase folgen. Ein unter Druck stehendes Gas hat das Bestreben einen grösseren Raum einzunehmen, wenn ihm dazu Gelegenheit

geboten wird; der Gasdruck treibt die Gasmoleküle fort, bis der Bewegung derselben durch die Wände des vergrösserten Raumes eine Grenze gesetzt wird, in gleicher Weise wirkt die Kraft, welche die Diffusion verursacht, d. h. die Moleküle eines gelösten Salzes aus einer Lösung höherer Konzentration in eine solche geringerer Konzentration treibt. Diese Kraft wird als osmotischer Druck bezeichnet, dessen Vorhandensein sich leicht experimentell durch folgenden Versuch vor Augen führen lässt. Man füllt einen Glascylinder mit einer gesättigten Lösung von Zucker, überbindet den Cylinder luftdicht mit einer halbdurchlässigen (semipermeabeln) Blase und stellt ihn aufrecht in ein mit Wasser gefülltes Gefäss, derart, dass das Wasser einige Zentimeter über der Blase steht; nach einiger Zeit wölbt sich die Blase in die Höhe. Diese Erscheinung entsteht dadurch, dass die Zuckermoleküle in das umgebende Wasser diffundieren wollen, woran sie durch die Blase verhindert werden, während Wasser in den durch die Wölbung entstandenen Raum des Cylinders eindringt. Entfernt man den Cylinder aus dem Wasser und durchsticht die Blase mit einer Stecknadel, so wird ein Flüssigkeitsstrahl in die Höhe getrieben, wodurch der vorhanden gewesene Druck deutlich sichtbar wird.

Die Lösungstension der Metalle, (Lösungsdruck). Eine Flüssigkeit verdampft an ihrer Oberfläche so lange, bis der erzeugte Dampfdruck der Verdampfungstension der Flüssigkeit gleich ist. Analog diesem Vorgange löst sich ein Salz im Wasser so lange auf, bis der osmotische Druck der Lösung dem Bestreben des Salzes in Lösung zu gehen, d. i. seiner Lösungstension, das Gleichgewicht hält. Nach Nernst besitzt auch jedes Metall eine durch seine chemische Natur bedingte Kraft, beim Eintauchen in einen Elektrolyten Metall-Atome als Jonen (Kationen) in Lösung zu senden und diese Kraft wird als Lösungstension oder Lösungsdruck bezeichnet.

Dieser Lösungsdruck ist desto grösser, je geringer die Anzahl Kationen ist, welche im Elektrolyten schon vorhanden sind; sind dagegen in dem Elektrolyten eine grosse Anzahl von Kationen, von der Dissociation des Salzes herrührend, vorhanden, so kann der osmotische Druck den Lösungsdruck überwiegen oder es kann der osmotische Druck dem Lösungsdrucke gleich sein.

Im ersten Falle, wenn also der Lösungsdruck überwiegt, wird das Metall Kationen in die Lösung senden, welche mit positiver Elektrizität geladen sind, während im Metall eine gleichgrosse Quantität negativer Elektrizität zurückbleibt. Denken wir uns Zink in

Wasser tauchend, so werden die in Lösung gehenden Zinkjonen mit positiver Elektrizität geladen sein, während das Metall mit einer gleich grossen Menge negativer Elektrizität geladen ist.

Ersetzt man das Wasser durch eine Lösung von Zinksulfat (Zinkvitriol), welche infolge der Dissociation schon eine grössere Anzahl positiver Zinkjonen und negativer Säurerest-Jonen enthält, so werden vom Zink so lange weitere positive Zinkjonen in Lösung geschickt werden, als der Lösungsdruck des Zinkes den osmotischen Druck der gelösten Zinkjonen überwiegt. Tritt dann zwischen dem osmotischen Druck und dem Lösungsdruck Gleichgewicht ein, so hört die weitere Bildung von Zinkjonen auf.

Taucht man das elektronegativere Kupfer in Wasser, so hat es gleichfalls das Bestreben, sich zu jonisieren, d. h. Kupferjonen, die mit positiver Elektrizität geladen sind, in Lösung zu senden; ersetzt man aber das Wasser durch eine Lösung von Kupfersulfat, so tritt der Fall ein, dass der osmotische Druck der durch Dissociation des Elektrolyten gebildeten Kupferjonen grösser ist als der Lösungsdruck des Kupfers, demnach nicht nur der Bildung neuer Kupferjonen entgegenwirkt, sondern positive Kupferjonen aus dem Elektrolyten dem Kupfer zuführt, wodurch dieses positive Ladung annimmt, während die das Kupfer umgebende Flüssigkeit negativ wird.

Mag nun aber auch der Lösungsdruck den osmotischen Druck bedeutend überwiegen, immer wird durch das blosse Eintauchen eines Metalles in den Elektrolyten die Menge der sich neu bildenden Jonen gering sein, weil an der Berührungsfläche zwischen dem Metalle und dem Elektrolyten infolge der elektrostatischen Anziehung der Kationen durch das negativ geladene Metall eine Ansammlung der Kationen stattfindet, mithin sich deren osmotischer Druck erhöht und dem Lösungsdrucke entgegenwirkt. Letzterer kann erst dann wieder in Tätigkeit treten, wenn die freien Elektrizitäten durch einen Schliessungsbogen abgeleitet werden, wie dies im nächsten Abschnitte erörtert werden soll.

Die osmotische Theorie der Stromerzeugung nach Nernst. Wir besprachen soeben das Verhalten des Zinkes in einer Zinksulfatlösung und dasjenige des Kupfers in einer Kupfersulfatlösung. Stellt man ein Element oder galvanische Kette aus Zink in Zinksulfatlösung, Kupfer in Kupfersulfatlösung tauchend zusammen, eine Kombination, wie sie im Daniell-Elemente vorliegt, bei dem beide Lösungen durch eine poröse Scheidewand, ein Diaphragma, getrennt sind, so treten folgende Vorgänge auf.

Es gehen vom Zink so lange positive Zinkjonen in die Lösung, bis der anfängliche geringere osmotische Druck des Elektrolyten dem Lösungsdrucke das Gleichgewicht hält; das Zink wird negativ elektrisch, der Elektrolyt an der Berührungsfläche positiv elektrisch. Durch das Überwiegen des osmotischen Druckes der Kupfersulfatlösung über den Lösungsdruck des Kupfers werden am Kupfer positive Kupferjonen abgeschieden, die ihre positiven Ladungen hierbei an das Kupfer abgeben, während sie selbst aus dem Jonenzustand in den molekularen Zustand übergehen, also unelektrisch werden, wogegen die Kupfersulfatlösung an der Berührungsfläche negativ elektrisch wird. Es stellt sich also ein Ruhezustand ein, in dem Zink mit negativer Elektrizität geladen, Kupfer positiv ist, während die Zinklösung positiv, die Kupferlösung negativ geladen ist. Verbindet man nun das Zink mit dem Kupfer ausserhalb der Lösungen durch einen Metalldraht, stellt also auf diese Weise den sogenannten Schliessungsbogen her, so vollzieht sich folgender Vorgang: Die im Kupfer vorhandene positive Elektrizität wandert durch den Metalldraht zum Zink und neutralisiert die im Zink vorhandene negative Elektrizitätsmenge. Durch das Abfliessen positiver Elektrizität vom Kupfer wird der bestandene Gleichgewichtszustand zwischen Kupfer und Kupfersulfatlösung gestört, die Lösung sendet, da nun der osmotische Druck überwiegt, neuerdings Kupferjonen an das Kupfer, wodurch dieses wiederum mit positiver Elektrizität geladen wird; andererseits können nun nach Austausch der Elektrizitäten im Zink durch den Lösungsdruck neue Zinkjonen in Lösung gebracht werden. Es wird also fortgesetzt Strom vom Kupfer zum Zink fliessen bis entweder aus der Kupfersulfatlösung keine Kupferjonen mehr dem Kupfer zugeführt werden oder bis alles Zink jonisiert, d. h. aufgelöst ist.

Der Nernst'sche Begriff der Lösungstension der Metalle ist analog dem des osmotischen Druckes, und die treibende Kraft einer Daniell-Kette hat den Charakter einer Druckkraft, weshalb Ostwald eine galvanische Kette als eine Maschine bezeichnet, die vom osmotischen Drucke bez. vom elektrolytischen Lösungsdrucke getrieben wird.

Die elektromotorische Kraft einer solchen Kette wird der Hauptsache nach lediglich durch die Grösse der Lösungsdrucke der Metalle bestimmt. In der durch einen Schliessungsbogen geschlossenen Kette sendet das Metall mit grösserem Lösungsdrucke seine Atome als Jonen in den das Metall begrenzenden Elektrolyt, während die Kationen des anderen Elektrolyten sich an dem diesem angrenzenden

Metalle entladen und in den molekularen Zustand übergehen. Dadurch wird das sich lösende Metall, zu welchem die Anionen des anderen Elektrolyten, der Säurerest, wandern, zur Anode, das andere Metall, an dem sich die Kationen seines Elektrolyten unelektrisch abscheiden, zur Kathode. Da sich die Kationen an der Kathode entladen, bezeichnet man letztere auch als Ableitungselektrode, die sich lösende Anode als Lösungselektrode.

Nach dem Gesagten könnte es scheinen, als ob der galvanische Strom im Daniell-Element rein physikalischen Kräften seine Entstehung verdankte; der Lösungsdruck der Metalle ist jedoch abhängig von der chemischen Affinität derselben, der Strom ist tatsächlich elektrische Energie, die aus chemischer Energie entstanden ist. Die Lösung des Anodenmetalles ist ein chemischer Vorgang, wodurch die Kationen aus dem die Anode begrenzenden Elektrolyten fortgedrängt werden, das Anodenmetall sucht sich auszudehnen und man kann demzufolge die Wirkungsweise der chemischen Affinität bei der Umwandlung chemischer in elektrische Energie als Wirkung einer Druckkraft bezeichnen.

Es gehen aber im Daniell-Elemente, um bei diesem zunächst stehen zu bleiben, noch andere chemische Prozesse vor sich; das Zink löst sich zu Zinksulfat auf, da die Anionen der Kupfersulfatlösung zum Zinke wandern, während aus dieser Lösung Kupfer auf der Kathode niedergeschlagen wird und zwar in einer Menge, welche dem gelösten Zinke äquivalent ist. Durch das Anion SO_4 der Kupfersulfatlösung findet eine Oxydation des Zinkes statt, letzteres wirkt demnach als Reduktionsmittel; die Kupfersulfatlösung dagegen wird zu Kupfer reduziert und indem dabei der Säurerest SO_4 frei wird, wirkt sie als Oxydationsmittel, während das Kupfer der Kathode chemisch sich nicht verändert. Da nach Ostwald bei jedem chemischen Prozesse, welcher zwischen einem Oxydationsmittel und einem Reduktionsmittel vor sich geht in Folge der verschiedenen Fähigkeiten der Jonen, mehr Elektrizitätsmengen in sich aufzunehmen oder zu entladen, Verschiedenheiten in den Jonenladungen auftreten, hat man derartige Ketten auch als Oxydations- und Reduktionsketten bezeichnet. Von den Konzentrationsketten wird später die Rede sein.

Polarisation. Unter Polarisation versteht man das Auftreten eines Gegenstromes, welcher dem in einen Elektrolyten geleiteten Strom entgegengesetzt gerichtet ist; durch den Gegenstrom wird demnach der zugeleitete Hauptstrom geschwächt. Eine Polarisation tritt dann ein, wenn der Strom in den Elektrolyten oder

an den Elektroden substantielle Veränderungen hervorbringt, mögen diese in der Verschiedenheit der entstehenden Konzentrationen des Elektrolyten, in Bildung von Gasketten durch Abscheidung von Gasschichten an den Elektroden o. A. bestehen.

Leitet man in eine mit normaler Kupfersulfatlösung gefüllte Zelle, deren beide Elektroden aus Kupfer bestehen, einen schwachen Strom ein, und schaltet in den Stromkreis ein Galvanoskop, so zeigt sich, dass eine elektrolytische Zersetzung stattfindet; die aus der Kupferlösung an der mit dem negativen Pole der Stromquelle verbundenen Elektrode entladenen Kupferjonen gehen in den molekularen Zustand über, Kupfer scheidet sich metallisch auf dieser Elektrode ab, während die Anionen, der Säurerest SO_4, zu der mit dem positiven Pole verbundenen Elektrode wandern, hier Kupfer lösen, somit neue Kupferjonen in die Lösung senden. Es bleibt also die Konzentration des Elektrolyten, vorausgesetzt, dass die Dauer der Elektrolyse nicht zu lange währt und der eingeleitete Strom nicht stärker als zur Zersetzung der Kupferlösung eben erforderlich ist, konstant, die Elektroden selbst verändern ihre Natur nicht. Die Nadel des Galvanoskops gibt einen Ausschlag und geht nach Unterbrechung der Stromzuleitung auf den Nullpunkt zurück, wodurch angezeigt ist, dass ein Gegenstrom nicht vorhanden ist; die Elektroden erweisen sich als unpolarisierbar.

Anders wenn man einen Elektrolyten zwischen unlöslichen Elektroden elektrolysiert. Leitet man in Normalschwefelsäure durch eine Platinanode einen kräftigen Strom, so zersetzt derselbe die Schwefelsäure ($H_2 SO_4$) in Wasserstoffjonen, welche sich an die Platinkathode begeben, während die SO_4-Jonen an die Anode wandern. Die SO_4-Jonen können, wie wir weiter oben sahen, nicht im freien Zustande existieren, können auch das Platin nicht lösen und es bildet sich unter Wasserzersetzung wiederum Schwefelsäure und Sauerstoffgas, welches an der Platinanode abgeschieden wird. Der an der Kathode abgeschiedene Wasserstoff ist gegen den an der Anode abgeschiedenen Sauerstoff elektropositiv, was zur Folge hat, dass vom Wasserstoff der Kathode ein Gegenstrom zum Sauerstoff der Anode fliesst, der sich dadurch anzeigt, dass nach der Unterbrechung des zugeleiteten Primärstromes die Nadel des Galvanoskops nicht bloss auf den Nullpunkt zurückgeht, sondern nach der, der vorigen Richtung des Nadelausschlages entgegengesetzten ausschlägt und erst nach Ausgleichung der Ladungen in den Elektroden auf den Nullpunkt zurückgeht.

Der Gegenstrom oder Polarisationsstrom tritt auch auf, wenn zwei verschiedene Metalle in einen Elektrolyt eintauchen. Im Volta'schen Becherelement taucht eine Zink- und eine Kupferplatte in verdünnte Schwefelsäure, die Metallplatten seien durch einen Metalldraht verbunden. Es fliesst ein Strom vom Kupfer durch den Draht zum Zink und wandert vom Zink durch die Säure zum Kupfer zurück; hierbei zersetzt der Strom die Säure in Wasserstoff und SO_4, Wasserstoff scheidet sich am Kupfer, der Säurerest SO_4 am Zink ab und löst letzteres unter Bildung von Zinksulfat auf. Der abgeschiedene Wasserstoff ist elektropositiv gegen den abgeschiedenen Säurerest, es entsteht demnach ein Strom in der Richtung vom Kupfer zum Zink, welcher also dem vom Zink zum Kupfer wandernden Hauptstrom entgegen gerichtet ist und dessen elektromotorische Kraft um diejenige Grösse verringert, welche der elektromotorischen Kraft dieses Gegenstromes entspricht.

Ohne hier auf eine Begründung näher eingehen zu wollen, mag nur angeführt werden, dass nach neuester Anschauung die elektromotorische Kraft des Polarisationsstromes von der Tendenz der an den Elektroden durch den Strom abgeschiedenen neutralen Bestandteile infolge des Lösungsdruckes wieder in den Jonenzustand zurückzukehren, herrühren soll.

Je weiter die Metalle in der Spannungsreihe voneinander entfernt sind, desto höhere elektromotorische Kraft besitzt der Polarisationsstrom, wie dies im praktischen Teile näher gezeigt werden soll.

Zersetzungsspannung. Es kann der elektrische Strom nur dann durch einen Elektrolyten wandern und ihn zersetzen, wenn seine elektromotorische Kraft eine bestimmte Minimalgrösse besitzt. Die charakteristischen Werte, bei denen die Elektrolyte dauernd zerlegt werden, bezeichnet man nach Le Blanc als ihre Zersetzungswerte; die Zersetzungsspannung ist diejenige elektromotorische Kraft, welche zur Trennung der elektrischen Ladung der Jonen erforderlich ist. Die Zersetzungswerte der metallausscheidenden Lösungen sind verschieden; Le Blanc fand als Zersetzungswerte von Lösungen, welche im Liter ein Verbindungsgewicht der Metallsalze enthielten für

Zinksulfat	2,35 Volt	Cadmiumsulfat	2,03 Volt
Nickelsulfat	2,09 „	Cadmiumchlorür	1,88 „
Nickelchlorür	1,85 „	Cobaltsulfat	1,92 „
Silbernitrat	0,70 „	Cobaltchlorür	1,78 „

Aus der Verschiedenheit der Zersetzungswerte von Metallsalzlösungen erklärt sich die Möglichkeit aus Lösungen, welche ver-

schiedene Metalle gleichzeitig enthalten, die einzelnen Metalle frei von anderen Beimengungen nacheinander abzuscheiden.

Jonengeschwindigkeit: Auf Seite 58 wurde gezeigt, dass eine kurz dauernde Elektrolyse einer Kupfersulfatlösung zwischen Kupferelektroden keinen Polarisationsstrom erzeugt. Lässt man aber einen nicht zu starken Strom längere Zeit durch die Lösung gehen, so tritt ein Polarisationsstrom auf, welcher, da bei dem nicht zu starken Strome keine Gase abgeschieden werden, eine andere Ursache der Entstehung als in der Bildung einer Gaskette haben muss. Es wurde nachgewiesen, dass in der Lösung Konzentrationsänderungen stattfinden, und zwar dass an der Kathode die Konzentration grösser, an der Anode geringer wird. Diese Konzentrationsänderungen sind von Hittorf in eingehendster Weise untersucht worden und es wurde gefunden, dass entgegen der früheren Anschauung, nach welcher die Anzahl positiver und negativer Jonen, die durch einen Elektrolyten in entgegengesetzter Richtung wandern, gleich sein müsse, eine irrtümliche war. Die Jonen besitzen eine von ihrer Natur abhängige verschiedene Beweglichkeit; wird z. B. Salzsäure elektrolysiert so wandert das Wasserstoffjon ungefähr fünfmal so schnell zur Kathode als das Chlorjon zur Anode. Ähnlich verhalten sich die Kationen und Anionen der Metallsalze, infolgedessen an der Kathode eine grössere Konzentration, an der Anode eine Verarmung an Metallgehalt eintritt, wenn die Anionen langsamer wandern als die Kationen, und umgekehrt wird die Konzentration an der Anode zunehmen, wenn die Anionen schneller wandern als die Kationen.

Die mittlere Schicht des Elektrolyten bleibt stets ungeändert von derselben Konzentration, die die Elektroden umgebenden Flüssigkeitsschichten weisen die Konzentrationsänderungen auf, und diese Konzentrationsverschiedenheiten bewirken ebenfalls die Bildung eines Stromes, der je nach der Natur der Elektroden im Sinne des Hauptstromes oder aber im Sinne des Gegenstromes fliessen kann.

Die Quotienten, welche man erhält, wenn man die Wegestrecken, die die Kationen und Anionen in der gleichen Zeit zurücklegen, durch die Gesamtstrecke der von beiden Jonen zurückgelegten Wege dividiert, bezeichnet Hittorf als die Überführungszahlen der betreffenden Jonen.

Wir schliessen hiermit die theoretischen Betrachtungen und werden später Gelegenheit haben noch einzelne minder wichtige elektrolytische Grundbegriffe zu streifen.

III. Die Stromerzeuger.

Die Stromerzeuger, welche für Metallniederschläge Verwendung finden, sind die galvanischen Elemente, die Thermosäulen, die dynamo-elektrischen Maschinen und die Akkumulatoren.

A. Die galvanischen Elemente.

Es kann nicht Aufgabe dieses Buches sein, alle Formen der galvanischen Elemente ausführlich zu besprechen, denn die Anzahl der Konstruktionen ist eine sehr grosse, die Anzahl derjenigen aber, die sich mit Erfolg und dauernd für die praktischen Arbeiten eingebürgert haben, ist eine verhältnismässig kleine.

Wir haben im theoretischen Teile bereits die Entstehung des Stromes und die Erklärung des Entstehens durch den Lösungsdruck der Metalle, bez. den osmotischen Druck der Lösungen kennen gelernt und wissen ferner, dass in einer galvanischen Kette chemische Energie in elektrische Energie umgewandelt wird (S. 57). Bei der Besprechung der Polarisation, welche entsteht, wenn 2 verschiedene Metalle in eine Flüssigkeit tauchen, sahen wir, dass der im Volta'schen Becherelemente am Kupfer abgeschiedene Wasserstoff einen Gegenstrom erzeugt, welcher den Hauptstrom schwächt; dieser am positiven Pole auftretende Wasserstoff ist die Ursache, dass das Element rasch in seiner Wirkung nachlässt und man bezeichnet alle diejenigen Elemente, bei denen der Wasserstoff an der Kathode derselben nicht durch geeignete Mittel unschädlich gemacht wird, als inkonstante Elemente, während diejenigen Elemente, in denen der Wasserstoff auf physikalischem Wege oder durch chemische Mittel, die den Wasserstoff oxydiren, beseitigt wird, konstante Elemente genannt werden.

Im allgemeinen historischen Teil, (Seite 2) ist der Urform der galvanischen Elemente, der Voltaschen Säule, bestehend aus Zink- und Kupferplatten, die durch feuchte Tuchscheiben voneinander getrennt sind, Erwähnung getan worden, ebenso dass die dieser Säule anhaftenden Übelstände zur Konstruktion des sog. Trogapparates führten. Die einzelnen Elemente desselben bestehen aus quadratischen Platten von Kupfer und Zink, die aufeinander gelötet sind und derart einander parallel in einen mit Harz ausgegossenen Kasten dicht eingelassen sind, dass der Zwischenraum zwischen je zwei Plattenpaaren einen Trog bildet, der mit angesäuertem Wasser gefüllt wird. Die Wasserschicht vertritt hier die Stelle der feuchten Tuchscheiben in der Voltaschen Säule.

Bei anderen Konstruktionen befindet sich die Flüssigkeit in verschiedenen Gefässen, jedes Gefäss enthält eine Zink- und eine Kupferplatte, die sich im selbigen Gefässe nicht berühren, sondern die Kupferplatte des einen Gefässes ist mit der Zinkplatte des nächsten u. s. f. metallisch verbunden.

Bei allen Elementen mit einer Flüssigkeit als Erreger ist der Strom zu Anfang ziemlich stark, nimmt aber aus oben angegebenen Gründen rasch ab. Einmal findet durch die lokale Wirkung im Elemente während der Stromunterbrechung eine Veränderung der Flüssigkeit statt, sodann aber bildet das Zink mit den in ihm enthaltenen Verunreinigungen kleine Voltasche Säulen mit geschlossenem Stromkreise, folgedessen auch bei der Stromunterbrechung eine gewisse chemische Arbeit vom Elemente verrichtet wird. Die lokale Wirkung kann man durch Amalgamieren (Verquicken) des Zinks auf ein Minimum reduzieren, andererseits aber schützt das Amalgamieren auch gegen die erwähnte chemische Arbeit des Elements, da an der amalgamierten homogenen Oberfläche die Wasserstoffbläschen während der Stromunterbrechung so fest haften, dass sie um die Zinkfläche eine Gasschicht bilden, welche die Berührung mit der Flüssigkeit verhindert. Das

Amalgamieren führt man auf folgende Arten aus. Entweder scheuert man die Zinkflächen mit grobem Sande, dem man etwas verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure zugesetzt hat, oder beizt sie in einem Gefässe, welches die verdünnten Säuren enthält, rein; man kann nun das Quecksilber entweder mit feuchtem Sande und einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure mengen und durch Aufreiben dieses Gemisches auf die Zinkflächen mittels eines Strohwisches oder Tuchlappens verquicken, oder man kann das Queck-

silber für sich allein mittels einer Stahldrahtbürste anbürsten, zu welchem Zwecke man letztere in das Quecksilber taucht und das haften gebliebene schnell auf dem Zinke durch Bürsten verteilt, bis die ganze Fläche ein spiegelblankes Ansehen erhalten hat.

Am bequemsten geschieht aber das Verquicken, indem man die Zinke in eine geeignete Lösung eines Quecksilbersalzes taucht und dann mit einem wollenen Lappen etwas abreibt. Solche geeignete Lösungenzum Verquicken, Quickbeizen genannt, stellt man durch Auflösen von 10 Gewichtsteilen salpetersauren Quecksilberoxyduls in 100 Gewichtsteilen warmen Wassers dar, dem man so lange reine Salpetersäure zusetzt, bis die anfänglich entstandene milchige Trübung eben verschwunden ist; eine andere ebenfalls empfehlenswerte Quickbeize erhält man durch Lösen von 10 Gewichtsteilen Quecksilberchlorid in 12 T. Salzsäure und 100 T. Wasser, ferner durch Lösen von 10 T. Cyanquecksilberkalium und 2 T. Cyankalium in 100 T. Wasser.

Um die Quecksilberschicht der Zinke möglichst zu konservieren, verwendet man für die Elemente eine Schwefelsäure, die mit neutralem schwefelsaurem Quecksilber gesättigt ist. Man schüttelt zu diesem Behufe die konzentrierte Schwefelsäure (vor dem Verdünnen mit Wasser) mit dem Quecksilbersalze öfters um; man gibt auch wohl in die Elemente zum Zink eine Messerspitze voll schwefelsaures Quecksilber oder Quecksilberchlorid.

Bouant empfiehlt statt des Zusatzes von schwefelsaurem Quecksilber die verdünnte Schwefelsäure mit 2⁰/₀ einer Lösung zu versetzen, welche auf folgende Weise erhalten wird: Man kocht eine Lösung von 100 *g* salpetersaurem Quecksilberoxyd in 1 *l* Wasser mit einem Überschusse eines Gemisches aus gleichen Teilen schwefelsauren Quecksilbers und Quecksilberchlorids, lässt erkalten, filtriert ab und benutzt die abfiltrierte klare Quecksilberlösung.

Smee-Element. Von der Überzeugung ausgehend, dass rauhe Flächen die Wasserstoffbläschen besser fahren lassen als glatte Flächen, konstruierte Smee das nach ihm benannte Element, welches aus einer Zinkplatte und einer verplatinierten Silberplatte, denen der Raumersparnis halber eine cylindrische Form gegeben ist, besteht, die in verdünnte Säure tauchen. Das Verplatinieren führte Smee dadurch aus, dass er die Silberplatten in ein mit angesäuertem Wasser gefülltes Gefäss hing, etwas Chlorplatin zusetzte und in das Gefäss eine mit angesäuertem Wasser gefüllte, ein Stück Zink enthaltende poröse Tonzelle einstellte, deren Zink mit den Silber-

platten durch Kupferdraht metallisch verbunden wurde. Die auf diese Weise erhaltene Verplatinierung gleicht einem schwarzen Pulver, welches die Flächen rauh macht, infolgedessen die Wasserstoffbläschen leicht sich ablösen und die Polarisation geringer ist als bei nicht verplatinierten Silberplatten. Noch vorteilhafter, weil noch unebner, ist die Verwendung elektrolytisch hergestellter Kupferplatten, die man erst galvanisch stark versilbert und schliesslich verplatiniert; um die Konstanz des Elementes zu erhöhen, tut man gut, der verdünnten Säure des Elementes etwas Chlorplatin zuzusetzen.

Das Smee-Element, welches sich in England und Nordamerika noch einer häufigen Benützung erfreut, wird jetzt in Deutschland nur noch selten angewendet. Bei galvanischen Prozessen, bei denen eine höhere Stromstärke zu Anfang erforderlich ist, während später geringere Intensität genügt, oder sogar nötig ist, wie z. B. beim Versilbern, findet man Smee-Elemente auch bei uns noch manchmal in Gebrauch. Die elektromotorische Kraft ist ungefähr 0,48 Volt.

Wie schon erwähnt, lässt sich die Polarisation nur dadurch gänzlich vermeiden, dass man die elektronegative Polplatte in eine Flüssigkeit tauchen lässt, die durch den an diesem Pole ausgeschiedenen Wasserstoff unter Verbrennung desselben zu Wasser reduziert wird, mit anderen Worten, welche den Wasserstoff sofort zu Wasser oxydiert. Es entstanden aus dieser Überzeugung heraus die sogenannten konstanten Elemente mit zwei Flüssigkeiten. Das erste derartige Element wurde von Becquerel 1829 konstruiert, dem 1836 das bedeutend wirksamere Element von Daniell folgte.

Daniell-Element. Dasselbe besteht in seiner meist angewendeten Form (Fig. 8) aus einem Glassgefässe, dem Kupfercylinder, der porösen Tonzelle und dem in dieser befindlichen Zinkkolben. Das Glasgefäss wird mit einer konzentrierten Lösung von Kupfervitriol und Stückchen von Kupfervitriol, die poröse Tonzelle mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt. Der an das elektropositive Zink wandernde Säurerest SO_4 bildet hier schwefelsaures Zink, der Wasserstoff, der sich am elektronegativen Kupfer ausscheidet, reduziert aus der Vitriollösung eine ihm äquivalente Menge Kupfer, die sich auf der elektronegativen Platte nach folgender Gleichung abscheidet:

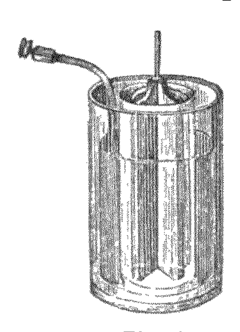


Fig. 8.

$$\underset{\text{Kupfersulfat}}{CuSO_4} + \underset{\text{Wasserstoff}}{2H} = \underset{\text{Kupfer}}{Cu} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4}$$

Es wird also der Wasserstoff dadurch weggeschafft, dass er mit dem Säurerest SO_4 sich zu Schwefelsäure verbindet. Ein Übelstand der Daniell-Elemente ist der, dass Kupfervitriollösung in die poröse Zelle diffundiert, wo sie in Berührung mit dem Zink durch dieses zersetzt und das Kupfer zur Abscheidung auf diesem gebracht wird, wodurch die Wirkung aufgehoben, oder wenigstens sehr geschwächt wird. Die elektromotorische Kraft des Daniell-Elementes beträgt ziemlich genau 1,1 Volt.

Meidinger-Element. Das Meidinger-Element ist als ein verbessertes Daniell-Element zu betrachten; es besitzt ebenso wie das Callaud-Element keine poröse Scheidewand und die Vermischung der beiden Flüssigkeiten wird durch ihr verschiedenes spezifisches Gewicht verzögert. Die verbreitetste Form des Meidinger-Elementes ist die in Fig. 9 dargestellte.

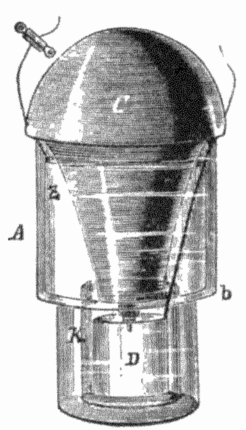


Fig. 9.

In einem mit einer Einschnürung bei *b* versehenen Glasgefässe *A* steht auf dem Boden desselben ein kleiner Glaszylinder *K*, welcher den elektronegativen Kupferzylinder *D* enthält; von letzterem führt ein Leitungsdraht nach ausserhalb. Auf der Einschnürung bei *b* ruht der Zinkzylinder *Z*, der ebenfalls mit einem nach aussen führenden Leitungsdraht versehen ist. Der Ballon *C* schliesst das Gefäss durch seine Auflage ab. Letzterer ist mit Kupfervitriolstücken und Bittersalzlösung, das ganze Element ebenfalls mit einer Lösung von Bittersalz (1 T. Bittersalz : 5 T. Wasser) gefüllt. Es bildet sich im Ballon *C* eine konzentrierte Auflösung des Kupfervitriols, die nach dem Glaszylinder *K* fliesst. Ist die Batterie nicht geschlossen, so wird die konzentrierte Kupferlösung in *K* ruhig stehen bleiben, da ihr grösseres spezifisches Gewicht sie verhindert höher zu steigen und zu dem Zinke zu gelangen. Wird aber der Strom geschlossen, so löst sich einerseits Zink auf, während aus der Kupferlösung Kupfer metallisch abgeschieden wird und in dem Masse, in welchem dadurch die Kupfervitriollösung verdünnter wird, fliesst aus dem Ballon *C* konzentrierte Lösung nach. Das Element bleibt dadurch in seiner Wirkung ziemlich lange konstant, es verbraucht von allen bekannten Formen des Daniell-Elementes für eine bestimmte Strom-

menge am wenigsten Kupfervitriol; die Stromstärke desselben ist aber infolge seines grossen inneren Widerstandes (3—5 Ohm je nach Grösse) gering. Die elektromotorische Kraft des Meidinger-Elementes ist 0,95 Volt.

Grove-Element. An Stelle des Kupfers im Daniell-Element setzte Grove 1839 Platin und liess dieses in konzentrierte Salpetersäure tauchen, während der Zinkzylinder in verdünnter Schwefelsäure stand. Der am Platin frei werdende Wasserstoff wird von der Salpetersäure zu Wasser oxydiert, während Untersalpetersäure dampfförmig entweicht. Die elektromotorische Kraft des Grove-Elementes ist zu Anfang doppelt so gross als die eines Daniell, lässt aber durch die Verdünnung der Salpetersäure mit Wasser nach. Um dieser Abschwächung entgegen zu wirken, kann man der Salpetersäure konzentrierte Schwefelsäure zusetzen, die das durch die Oxydation des Wasserstoffes gebildete Wasser an sich zieht. Obgleich der Widerstand des Grove-Elementes gering ist (0,5 Ohm) und die elektromotorische Kraft 1,70—1,90 Volt je nach Konzentration der Lösungen beträgt, so wird dasselbe wegen seines hohen Preises selten angewendet.

Bunsen-Element. Bunsen ersetzte 1841 das teure Platin durch Prismen, die aus Retortenkohle geschnitten wurden, d. i. die Kohle, die sich bei der Destillation der Kohlen behufs Leuchtgasgewinnung an den inneren Wänden der Retorten absetzt. Diese Kohle ist noch elektronegativer als Platin, ungemein hart und fest, sodass sie dem Einflusse der Salpetersäure fast vollkommen widersteht. An Stelle der Retortenkohle kann man auch eine für Elemente geeignete künstliche Kohle dadurch herstellen, dass man ein Gemenge von Steinkohlen- und Kokspulver mit Zuckerlösung oder Syrup knetet, die Masse unter Druck in geeignete eiserne Formen bringt und unter Luftabschluss glüht. Nach dem Erkalten tränkt man die Kohle nochmals mit Zuckerlösung (Andere verwenden Teer, oder Gemische von Teer und Glycerin), glüht zum zweitenmal unter Luftabschluss und wiederholt unter Umständen diese Operation zum drittenmal, wenn hohe Anforderungen an die elektromotorische Kraft und Festigkeit der künstlichen Kohlen gestellt werden.

Es taucht beim Bunsen-Elemente die Zinkelektrode in verdünnte Schwefelsäure, die Kohle in konzentrierte Salpetersäure. Abgesehen davon, dass die Kohle infolge ihrer rauhen Oberfläche an und für sich die Neigung hat, die Wasserstoffbläschen abzustossen und somit allein schon bis zu einem gewissen Grade als

Depolarisator wirkt, wird die Depolarisation, d. i. die Beseitigung der die Polarisation erzeugenden Wasserstoffbläschen durch die Salpetersäure aufs wirksamste unterstützt, indem der Wasserstoff nach folgender Gleichung unter Reduktion der Salpetersäure zu Stickstoffoxyd zu Wasser oxydiert wird:

$$\underset{\text{Salpetersäure}}{2\,HNO_3} + \underset{\text{Wasserstoff}}{6\,H} = \underset{\text{Stickoxyd}}{2\,NO} + \underset{\text{Wasser}}{4\,H_2O}$$

Die Vorgänge, die im Bunsen-Element stattfinden, sind folgende: Von der positiven Kohle fliesst durch den Schliessungsbogen ein Strom zum Zink und wandert von diesem durch die verdünnte

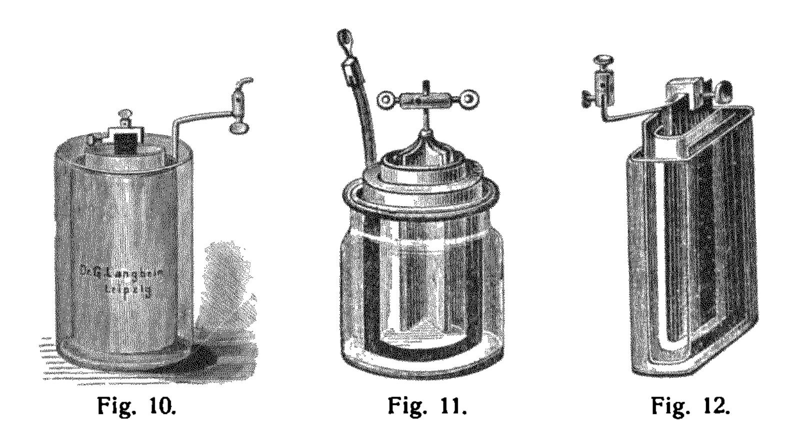


Fig. 10. Fig. 11. Fig. 12.

Schwefelsäure zur Kohle zurück. Hierbei wird die Schwefelsäure ($H_2\,SO_4$) in Wasserstoff und Schwefelsäurerest SO_4 zerlegt, der Wasserstoff wandert zur Kohle und wird durch die Salpetersäure zu Wasser oxydiert, während der Schwefelsäurerest zum Zink wandert und sich mit diesem zu Zinksulfat ($Zn\,SO_4$) verbindet.

Um ein Vermischen der beiden Flüssigkeiten zu verhindern, ist wiederum, wie beim Daniell-Element, die Verwendung einer porösen Scheidewand, eines Diaphragma, erforderlich.

Fig. 10—12 zeigen die drei gebräuchlichsten Formen der Bunsen-Elemente.

In Fig. 10, der bequemsten und praktischsten Form des Bunsen-Elementes, nimmt das äussere Steingut- oder Glasgefäss einen Zinkzylinder auf, in welchem die poröse Tonzelle und in dieser das Kohlenprisma steht; an den Zinkzylinder ist ein Kupferstreifen angelötet oder mittels Klemmschraube befestigt, während das Kohlen-

prisma die aus der Fig. 10 ersichtliche Klemme (Armatur) trägt, in deren oberer Schraube ein Kupferblech oder Draht zur Fortleitung des Stromes festgeklemmt wird. Das Aussengefäss wird mit verdünnter Schwefelsäure (1 Gewichtsteil Schwefelsäure von 66° Bé. [arsenfrei] und 20 Gewichtsteilen Wasser) gefüllt, die poröse Tonzelle aber mit konzentrierter Salpetersäure von mindestens 36°, besser 40° Bé, wobei man Sorge zu tragen hat, dass beide Flüssigkeiten dasselbe Niveau einnehmen.

In Fig. 11 befindet sich der aus künstlicher Kohle hergestellte Zylinder im Glasgefässe, während ein Zinkkolben, dem man behufs Vergrösserung seiner Oberfläche einen sternförmigen Querschnitt gibt, in die poröse Tonzelle eingestellt ist; in diesem Falle ist das Aussengefäss mit konzentrierter Salpetersäure, die Tonzelle mit verdünnter Schwefelsäure zu füllen.

Die Form des Bunsen-Elementes Fig. 10 ist die vorteilhaftere, weil die wirksame Zinkfläche grösser gehalten werden kann. Fig. 12 zeigt ein Plattenelement, wie solche hauptsächlich zu Tauchbatterien verwendet werden.

Die Bunsen-Elemente finden mit Recht die meiste Anwendung für galvanische Metallniederschläge, da sie eine hohe elektromotorische Kraft, 1,88 V. besitzen und infolge geringen inneren Widerstandes, 0,5—0,25 Ohm je nach Grösse, eine ansehnliche Stromstärke entwickeln. Ein Übelstand derselben ist, wie auch bei den Grove-Elementen, die Entwickelung der Untersalpetersäuredämpfe, die einmal gesundheitsschädlich sind, sodann aber auch die in den Galvanisierräumen befindlichen Metallwaren angreifen. Man wird daher gut tun, die Elemente ausserhalb des Galvanisierraumes aufzustellen oder sie in einem dichtschliessenden Schranke, den man durch ein gut abgedichtetes Tonrohr mit einer Esse verbindet, unterzubringen. Sodann muss auch, da die Salpetersäure durch die Oxydation des Wasserstoffes zu Wasser verdünnt wird, die Schwefelsäure aber zur Bildung von Zinkvitriol verbraucht wird, eine öftere Erneuerung der Säuren stattfinden.

Zur Verminderung der Säuredämpfe wie auch zur Erzielung grösserer Konstanz der Elemente ist von A. Dupré folgende Füllung vorgeschlagen worden. Statt der verdünnten Schwefelsäure wird eine 30%ige Lösung von doppeltschwefelsaurem Kali in Wasser, statt der Salpetersäure eine Mischung von 600 T. Wasser, 400 T. konzentrierte Schwefelsäure, 500 T. Natronsalpeter und 60 T. doppeltchromsaurem Kali verwendet.

Mit Erfolg kann man sich nach unseren Erfahrungen folgender Methode bedienen: Das Aussengefäss, welches den Zinkzylinder enthält, wird mit einer mässig konzentrierten (ca. 30%igen) Lösung von doppeltschwefelsaurem Kali oder Natron, die Tonzelle mit Chromsäurelösung (1 T. Chromsäure : 5 T. Wasser) gefüllt; sobald die elektromotorische Kraft des Elementes nachlässt, verstärkt man dieselbe durch Zugabe einiger Löffel Chromsäurepulver zur Chromsäurelösung. Es ist vorteilhafter, sich der zu diesem Zwecke besonders hergestellten Chromsäure in Pulverform zu bedienen, als eine durch Vermischen von einer Lösung von doppeltchromsaurem Kali mit Schwefelsäure erzeugten Chromsäurelösung zu verwenden, bei der eine starke Neigung zur Kristallbildung sehr störend ist. Eine mit Schwefelsäure versetzte Lösung von doppeltchromsaurem Natron zeigt diesen Übelstand nicht.

Die Chromsäurelösung lässt verhältnismässig rasch in ihrer Wirkung nach, die elektromotorische Kraft geht nach einigen Stunden zurück und man muss oft Chromsäure nachsetzen, bezw. frisch füllen.

Es ist dem Verfasser gelungen, eine andere lösliche Chromverbindung herzustellen, welche rasch depolarisiert und welche die Wirkung der Elemente länger konstant erhält. Wir konnten mit einer einzigen Füllung die Batterie 6 Tage in Betrieb halten und während dieser Zeit von früh bis abends galvanisieren, ohne eine neue Füllung vornehmen zu müssen; die Batterie blieb über Nacht gefüllt stehen, war aber während dieser Nachtstunden ausser Tätigkeit. Die Lösung wird erhalten durch Behandeln von Langbeins Chromeisenpulver mit konzentrierter Schwefelsäure und vorsichtigem Verdünnen mit Wasser.

Die elektromotorische Kraft eines mit dieser Chromlösung gefüllten Elementes ist 1,8 V.; die lange Betriebsdauer und hohe Konstanz neben der sich daraus ergebenden Billigkeit der Füllung lässt diese Füllung als die geeignetste erscheinen.

Vorteilhaft ist es bei Anwendung von Salpetersäure behufs Verminderung der Dämpfe auf die Salpetersäure eine 1—2 cm starke Ölschicht zu giessen.

Natürlich müssen auch die Klemmen und Schrauben, welche die metallischen Kontakte vermitteln, öfters nachgesehen und gereinigt werden, was am besten durch eine Feile oder Schmirgelpapier bewirkt wird.

Es empfiehlt sich, zwischen die klemmende Fläche der Kohlenarmatur und die Kohle ein Stückchen Platinblech zu legen, um eine

direkte Einwirkung der durch die Kapillarität der Kohle emporsteigenden Säure auf die Armatur (gewöhnlich Messing oder Kupfer) zu vermeiden.

Um das Emporsteigen der Säure zu vermeiden, kann man den oberen Teil der Kohlen einige Centimeter breit mit Paraffin imprägnieren; man stellt die Kohlen zu diesem Zwecke 2—3 cm tief in geschmolzenes Paraffin und lässt sie darin 10 Minuten verweilen, nach welcher Zeit sich die Poren voll getränkt haben. An den Seiten, an denen die Armatur mit der Kohle in Berührung tritt, entfernt man das überschüssige Paraffin durch Abschaben mittels Messerklinge oder Raspel.

Die fast ausschliessliche Verwendung der Bunsen-Elemente seitens der Galvaniseure, sofern nicht dynamo-elektrische Maschinen in Betracht kommen, wird es rechtfertigen, dass hier gleich über die Handhabung Näheres mitgeteilt wird.

Behandlung der Bunsen-Elemente. Vor Inbetriebsetzung dieser Elemente ist zunächst eine recht sorgfältige Amalgamation der Zinkzylinder resp. -Kolben nach einer der Seite 63 angegebenen Methoden zu empfehlen. Die Salpetersäure zum Füllen der Tonzellen braucht nicht rein zu sein, es genügt die rohe Säure des Handels, nur sei sie möglichst konzentriert, mindestens aber zeige der Aräometer 36° Bé. Die Kohlenprismen wählt man am besten aus harter Retortenkohle oder doch aus Kohle, die in Gasanstalten erzeugt wird, welche keine oder nur einen geringen Prozentsatz Braunkohlen, sondern Steinkohlen vergasen. Verwendet man künstliche Kohle, so überzeuge man sich, dass dieselbe tauglich ist, denn häufig wird ein Misserfolg auf die Zusammensetzung des Bades geschoben, der nur durch die schlechten Kohlen der Elemente veranlasst ist.

Um nicht einen unnützen Zink- und Säureverbrauch eintreten zu lassen, nimmt man die Elemente auseinander, wenn sie, wie z. B. über Nacht, nicht gebraucht werden. Man löst die Messingarmatur des Kohlenprismas und legt sie in Wasser, dem man etwas Kreide zugesetzt hat, hebt die Kohle aus dem Tonzylinder und legt sie in eine Porzellanschale oder einen Steingutnapf, entleert die Salpetersäure der Tonzelle in eine mit Glasstopfen verschliessbare Flasche, legt die Tonzelle in ein Gefäss mit Wasser, hebt schliesslich den Zinkcylinder aus der verdünnten Schwefelsäure und stellt ihn zum Abtropfen auf zwei über das Elementenglas gelegte Holzleisten. Beim Wiederzusammensetzen der Elemente verfährt man in der umge-

kehrten Reihenfolge, setzt zuerst die Zinke in das Glasgefäss, stellt die Kohlen in die porösen Tonzellen, füllt diese bis zu $^3/_4$ ihrer Höhe mit der gebrauchten Salpetersäure und fügt soviel neue Salpetersäure zu, bis die Flüssigkeit der Tonzelle mit der äusseren Flüssigkeit im gleichen Niveau steht, und schraubt die gereinigte Messingarmatur fest auf das Kohlenprisma. Der verdünnten Schwefelsäure im Aussengefässe setzt man schliesslich noch einige Gramm konzentrierter mit Quecksilbersalz gesättigter Schwefelsäure zu.

Es ist vorteilhaft, sich die porösen Tonzellen mindestens in doppelter Anzahl anzuschaffen und beim Zusammensetzen der Elemente immer nur ganz tüchtig ausgewässerte Tonzellen zu verwenden; der Grund ist folgender: Die Salpetersäure füllt die Poren der Zelle und gelangt schliesslich zum Zinke des Aussengefässes, wodurch eine starke lokale Wirkung und dieser entsprechend rasche Zerstörung des Zinkes erfolgt. Man lässt deshalb am besten die Tonzellen immer nur einen Tag in Funktion treten und wässert sie am nächsten Tage unter öfterer Erneuerung des Wassers gründlich aus. Aus dem gleichen Grunde sollte man vermeiden, in der Tonzelle ein höheres Niveau der Salpetersäure zu halten als die Schwefelsäure im Aussengefässe einnimmt.

Wenn die Bunsen-Elemente von früh bis abends in Betrieb sind, wird man alle 3—4 Tage die Säuren gänzlich zu erneuern haben; die wertlose Zinkvitriollösung des Aussengefässes schüttet man weg, die Säure der Tonzellen kann man mit dem gleichen Volumen konzentrierter Schwefelsäure vermischen und diese Vermischung als Vorbrenne zum Gelbbrennen von Messing und sonstigen Kupferlegierungen benützen.

Die mit Langbeins geruchloser Chromverbindung gefüllten Elemente brauchen nicht abends auseinander genommen zu werden, sondern können gefüllt stehen bleiben.

Leclanché-Element. Das bekannte und in der Haustelegraphie sehr allgemein verwendete Leclanché-Element (Zink und Kohle in Salmiaklösung, Braunstein als Depolarisator) kann hier übergangen werden, da dasselbe wegen seines schwachen Stromes für einen regelmässigen Gebrauch zum Galvanisieren nicht mit Vorteil anwendbar ist.

Kupferoxyd-Element. Lallande und Chaperon haben ein Kupferoxyd-Element konstruiert, welches in Fig. 13 abgebildet ist und dem verschiedene Vorzüge nicht abzusprechen sind. Das Element besteht aus dem schreibfassartigen Aussengefäss *G* aus Guss-

eisen oder Kupfer, welches die negative Polfläche bildet und von dem die Anodenleitung abgeführt wird; ferner aus dem spiralförmig aufgewundenen Zinkstreifen *Z*, der an einem, das Gefäss *G* schliessenden Ebonitdeckel befestigt ist und mit dem die Warenleitung in Verbindung steht. Der hermetische Verschluss des Gefässes *G* durch den Ebonitdeckel geschieht mittelst drei Schrauben und einer zwischenliegenden Kautschukplatte. Auf den Boden des Gefässes *G* gibt man eine 4—5 cm hohe Schicht Kupferoxyd (*O*) und füllt das Gefäss mit einer Lösung von 30 T. Ätzkali in 100 T. Wasser. Wenn das Element geschlossen ist, tritt Wasserzersetzung ein, die am Zink auftretenden Hydroxyljonen' bilden mit diesem Zinkhydroxyd, welches

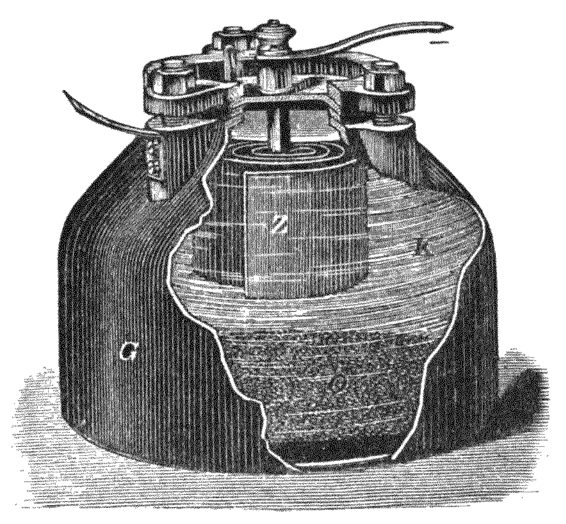


Fig. 13.

sich in der Kalilauge leicht löst, während der Wasserstoff unter Reduktion des Kupferoxyds zu Wasser oxydiert wird. Ist das Element offen, der Stromkreis also nicht geschlossen, so wird weder das Zink noch das Kupferoxyd angegriffen, es findet keine lokale Wirkung, folglich auch kein Materialverbrauch statt. Die elektromotorische Kraft beträgt 0,98 Volt, der innere Widerstand des Elementes ist gering, die Konstanz längere Zeit vollkommen, sodass es sich zum Galvanisieren gut eignet, wenn man für je ein Bunsen-Element 2 Lallande-Elemente verwendet.

Wer Lallande-Elemente verwenden will, möge folgendes beachten. Es ist absolut nötig, dass der Ebonitdeckel das Gefäss *G* hermetisch abschliesst, denn andernfalls würde die Kalilauge aus

der Luft Kohlensäure anziehen, kohlensaures Kali bilden und seine erregende Wirkung schwächen. Es müssen ferner die den einen Pol bildenden Gefässe *G* voneinander wie auch vom Erdboden isoliert sein, da im anderen Falle ein Stromverlust oder mangelhaftes Funktionieren die Folge sein würde.

Die Regeneration des durch Reduktion aus dem Kupferoxyde gebildeten Kupferoxyduls bez. metallischen Kupfers zu Kupferoxyd erfordert, dasselbe in besonderen Öfen der Röstung zu unterwerfen, eine Operation, die hinsichtlich der Kosten der Neuanschaffung von Kupferoxyd ziemlich gleichkommt. Lallande selbst, wie auch Edison suchten das pulverförmige Kupferoxyd in kompakte Platten zu bringen, jedoch gestaltete sich die Regeneration der Platten noch umständlicher.

Dr. Böttcher in Leipzig gelang es durch Behandlung mit verschiedenen chemischen Agentien poröse Kupferoxydplatten herzustellen, welche sich nach erfolgter Reduktion durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft leicht wieder zu Kupferoxyd oxydieren; Elemente mit diesen Platten sind aber unseres Wissens nicht in den Handel gekommen.

Cupron-Element. Die Firma Umbreit & Matthes bringt unter der Bezeichnung Cupron-Element ein Element in den Handel, welches ein verbessertes Lallande-Element ist, in dem Kupferoxydul in Plattenform gebracht ist. In einem viereckigen Glaskasten, bez. einer Wanne, deren oberer Rand geschliffen und mit Hartgummideckel verschlossen ist, befinden sich zwei Zinkplatten und zwischen diesen die poröse Kupferoxydulplatte. Das Glasgefäss wird mit Natronlauge von 20 % Gehalt an Ätznatron gefüllt, die Stromabgabe erfolgt durch zwei auf der äusseren Seite des Deckels befindliche Klemmen. Das Zink löst sich unter Bildung von Natriumzinkat, während das Kupferoxydul zu Kupfer reduziert wird.

Die reduzierten positiven Polplatten regenerieren sich nach Abspülen mit Wasser und 20—24 stündigen Verweilen an einem warmen Orte zu Kupferoxydul, sodass nur ein Ersatz der mit Zinkoxyd gesättigten Natronlauge erforderlich ist. Die elektromotorische Kraft beträgt 0,8 Volt, die normale Stromstärke je nach Grösse der Elemente 1, 2, 4 und 8 Amper. Dieses Element arbeitet wie das Lallande-Element ganz geruchlos, die bei letzterem gemachten Bemerkungen betreffs des hermetischen Verschlusses gelten auch für das Cupron-Element. Um eine gleichmässige Abnutzung und längere Haltbarkeit der Zinkplatten zu erzielen, empfehlen die Erzeuger

neuerdings zur Natronlösung einen Zusatz von unterschwefligsaurem Natrium zu machen.

Nach den Untersuchungen von Jordis*) ist es vorteilhafter Kalilauge mit 15 $^0/_0$ Kalihydrat zu verwenden und behufs Regenerierung die ausgelaugten Platten bis 150^0 zu erhitzen; betreffs der weiteren von Jordis gegebenen Winke sei auf das Original verwiesen.

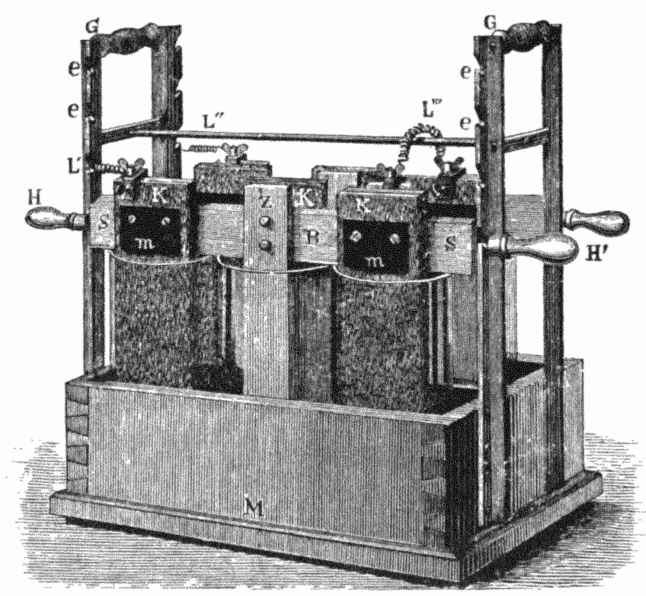


Fig. 14.

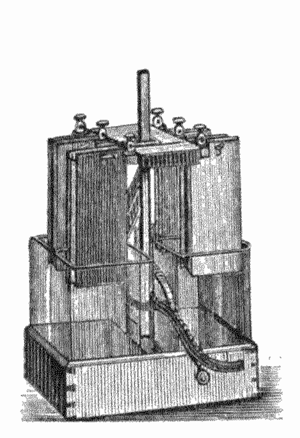
Die Elemente von Marié Davy, Niaudet, Duchemin, Sturgeon, Trouville u. a. können als für Galvanochemie von geringer Bedeutung und nicht in praktischem Gebrauche übergangen werden.

Tauchbatterien. Aus konstruktiven Gründen gibt man denselben nur eine Flüssigkeit, in die sowohl die Zink- wie die Kohlenplatten tauchen, und bedient sich meistens einer Chromsäurelösung, die man durch Lösen von 10 T. doppeltchromsaurem Kali, oder besser doppeltchromsaurem Natron, $^1/_{50}$ T. schwefelsaurem Quecksilber in 100 T. Wasser und Zugiessen von 38 T. konzentrierter reiner Schwefelsäure herstellt. Vorteilhafter ist eine Lösung

*) Zeitschrift für Elektrochemie VII., 469.

von pulverförmiger Chromsäure in Wasser in der Konzentration von 1:5 aus demselben Grunde, den wir bereits Seite 69 dargelegt haben. Fig. 14 stellt eine solche Tauchbatterie in der Konstruktion von Fein dar.

Im Holzkasten *M* befinden sich in zwei Reihen 6 Elementengläser, in welche die Zink- und Kohlenplatten, die an den mit Handhaben versehenen Querhölzern befestigt sind, eingetaucht und durch die in dem Galgen *G* befindlichen Einschnitte *e* in beliebiger Höhe festgehalten werden. Je nach der erforderlichen Stromstärke lässt man die Polplatten mehr oder weniger tief eintauchen.



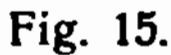


Fig. 15.

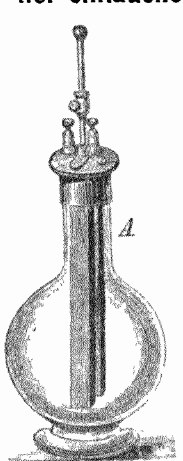


Fig. 16.

Fig. 15 stellt eine Tauchbatterie mit 4 Elementen, Konstruktion Kaiser & Schmidt dar.

Bei Verwendung der angegebenen, schon von Bunsen empfohlenen Chromsäurelösung entwickeln die Elemente zu Anfang einen sehr kräftigen Strom, welcher aber verhältnismässig schnell schwächer und schwächer wird. Man kann die Stromstärke wieder erhöhen, wenn man in Pausen der Chromsäurelösung einige Löffel pulverförmige Chromsäure zugibt, zuletzt aber bleibt dies fast ohne Wirkung und man muss dann eine frische Füllung vornehmen. Diese Tauchbatterien mit Chromsäurelösung sind daher nicht geeignet, wenn man für galvanische Operationen einen konstanten Strom längere Zeit andauernd benötigt, wohl aber dann, wenn man den Strom nur zeitweilig und für kurze Zeit braucht.

Goldarbeiter und Gürtler, die nur zeitweilig kleine Gegenstände zu versilbern oder zu vergolden haben, benutzen daher vorteilhaft ein oder zwei Tauchelemente, wie sie Fig. 16 veranschaulicht. Die

Flasche *A* mit abnehmbarer Armatur enthält Chromsäurelösung, in welche zwei an der Armatur befestigte Kohlenplatten tauchen; die zwischen beiden Platten befindliche Zinkplatte lässt sich mittels des in einer Hülse als Führung beweglichen Stabes ganz aus der Flüssigkeit herausziehen und nach Belieben tief in diese hineintauchen.

Will man für konstanten Betrieb zum Galvanisieren Tauchbatterien verwenden, so ist es vorzuziehen, diejenigen mit 2 Säuren,

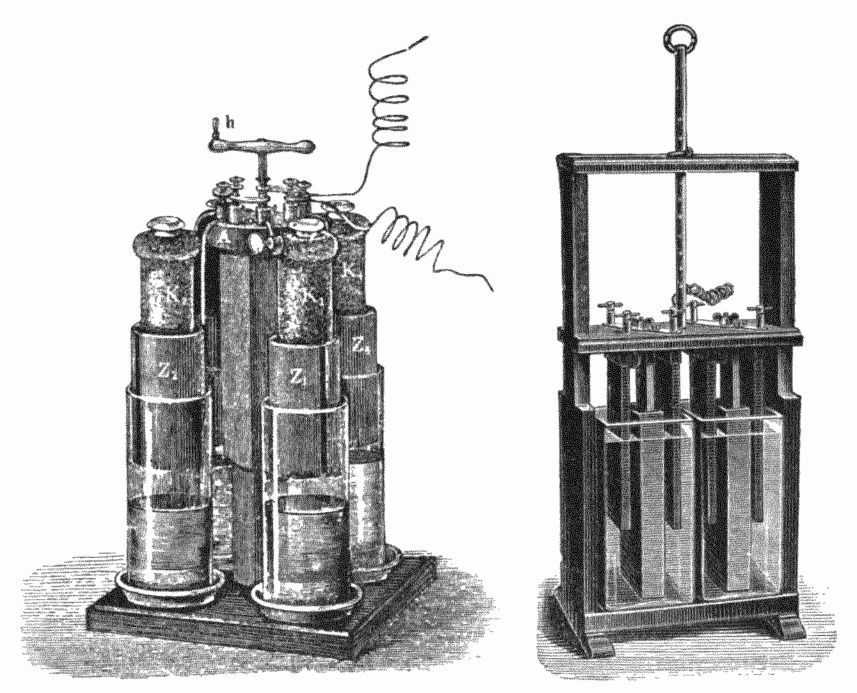


Fig. 17. Fig. 18.

verdünnter Schwefelsäure und konz. Salpetersäure, bez. Chromsäure zu benutzen; Fig. 17 zeigt die Stöhrer'sche Konstruktion. Stöhrer hat die poröse Tonzelle ganz weggelassen, indem er in die massiven Kohlencylinder K, K_1 u. s. f. eine fast bis zum Boden gehende Höhlung einbohrte, die mit Sand und Salpetersäure gefüllt wird. Die Berühung der Kohlen- und Zinkcylinder wird durch Glasperlen, die in erstere eingesetzt sind, verhindert.

Fig. 18 zeigt die Tauchbatterie der Firma Dr. G. Langbein & Comp., deren Einzelheiten ohne weitere Beschreibung verständlich sind. Die Zinkplatten tauchen in die Diaphragmen, die mit

einer Mischung von 25 kg Wasser, 1 kg arsenfreier Schwefelsäure gefüllt werden, in der vorher 80 g Amalgamiersalz gelöst worden sind. Die Kohlenplatten tauchen in die Glasgefässe, welche eine Lösung von technisch krystallisierter Chromsäure in Wasser im Verhältnisse von 1 T. Chromsäure zu 5 T. Wasser enthalten. Statt dieser reinen Chromsäurelösung kann man auch folgende Mischung anwenden:

10 kg Wasser
1,5 „ doppeltchromsaures Natron
5,0 „ reine Schwefelsäure 66° Bé.

Wie früher bereits erwähnt, zeigt diese Lösung keine Neigung zur Abscheidung von Krystallen. Noch besser ist die auf Seite 69 erwähnte Langbeinsche Chromeisenlösung zu verwenden.

In Fig. 18 sind nur 2 Elemente zu einer Batterie vereinigt, in gleicher Weise lässt sich eine Tauchbatterie zu 3, 4 und 8 Elementen konstruieren, deren einzelne Elemente sich sowohl alle in Parallelschaltung wie auch in Hintereinanderschaltung und in gemischte Gruppenschaltung bringen lassen.

Schaltung der Elemente. Aus den auf Seite 21 besprochenen Ohm'schen Gesetzen ergab sich, dass die Stromstärke J eines Elementes gleich ist der elektromotorischen Kraft E desselben, dividiert durch die Summe des inneren Widerstandes w und des äusseren Widerstandes w_1:

$$J = \frac{E}{w + w_1}$$

Vereinigt man nun mehrere solcher Elemente, sagen wir n Elemente zu einer Batterie, so wird die elektromotorische Kraft derselben $n . E$, der innere Widerstand aber $n . w$ geworden sein und bei demselben Schliessungsbogen, den das einzelne Element hatte, wird sich der äussere Widerstand w_1 nicht vergrössern, daher die Stromstärke dieser n Elemente zu schreiben sein:

$$J = \frac{n . E}{n . w + w_1}$$

Es ist nun klar, dass, wenn ein bestimmter Schliessungsbogen mit einem Widerstande von w_1 gegeben ist, die Stromstärke nicht ins Unendliche durch Vermehrung der Anzahl n Elemente gesteigert werden kann; denn mit Zunahme der Zahl n wächst zwar die elektromotorische Kraft um ebensoviele n, aber ebenso der innere Widerstand w, sodass schliesslich der sich gleichbleibende Werth w_1 gegen

den um n mal vergrösserten Widerstand nw verschwindet. Es nähert sich daher die Stromstärke immer mehr dem Grenzwerte:

$$\frac{nE}{nw} = \frac{E}{w}$$

Andererseits kann man aber auch die Wirkung durch Vergrösserung der Oberfläche der Plattenpaare oder durch Verringerung des Leitungswiderstandes der Flüssigkeit in einer gegebenen Anzahl Elemente nicht beliebig steigern. Denn wenn w_1, also der äussere Widerstand, gross genug ist, dass man den inneren Widerstand nw vernachlässigen kann, so nähert sich die Stromstärke immer mehr dem Werte $\frac{E}{w_1}$.

Es ergibt sich also daraus, dass die Vergrösserung der Oberfläche der erregenden Plattenpaare nur dann eine Vermehrung der Stromstärke hervorbringt, wenn der äussere Widerstand im Schliessungsbogen klein ist im Verhältnis zum inneren Widerstande der Batterie.

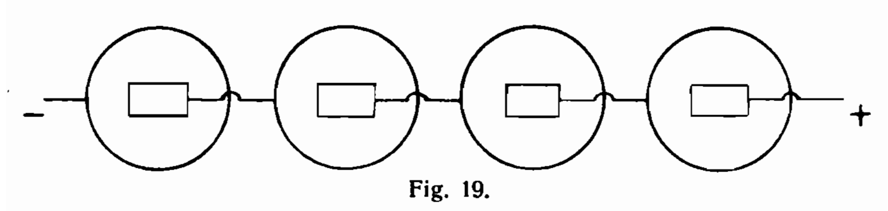


Fig. 19.

Wenn wir nun die eben erläuterten Resultate in die Praxis übertragen, so finden wir, dass sich die Elemente je nach Erfordernis auf verschiedene Weise schalten lassen.

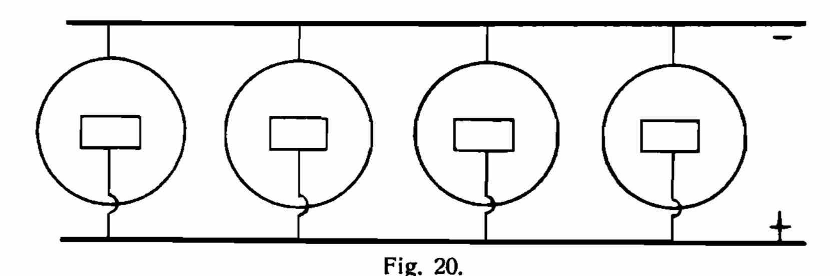


Fig. 20.

1) Schaltet man z. B. vier Bunsen-Elemente (Kohle—Zink) derart hintereinander, dass das Zink des einen Elementes mit der Kohle des nächsten Elementes u. s. f. verbunden ist (Fig. 19), so durchwandert der Strom viermal hintereinander eine gleich

grosse Flüssigkeitsschicht, infolgedessen der innere Widerstand ($4w$) viermal grösser ist als der eines einzigen Elementes, während der Widerstand des Schliessungsbogens (w_1) der gleiche bleibt. Die Stromstärke wird dadurch also nicht erhöht, wohl aber die elektromotorische Kraft, und man nennt deshalb diese Schaltungsart die Verbindung oder Schaltung der Elemente auf Spannung, oder Serienschaltung.

2) Verbindet man vier Elemente nebeneinander, d. h. alle Zinkplatten untereinander und ebenso alle Kohlenplatten untereinander (Fig. 20), so durchfliesst der Strom an vier Stellen gleichzeitig dieselbe Flüssigkeitsschicht, der innere Widerstand der Batterie ist also der gleiche wie der eines einzelnen Elementes, und da die Oberfläche der Plattenform viermal grösser ist als die eines einzelnen Elementes, so wird durch diese Schaltung die Strommenge vermehrt. Man nennt sie die Schaltung auf Stromquantum oder Parallelschaltung.

3) Man kann aber auch zwei Elemente auf Spannung verbinden und mehrere solcher Gruppen nebeneinander schalten, wie Fig. 21 zeigt, wodurch wir, auf dem Vorhergesagten fussend, die elektromotorische Kraft wie auch die Stromstärke vermehren. Diese Verbindungsart nennt man die gemischte Schaltung oder Gruppenschaltung.

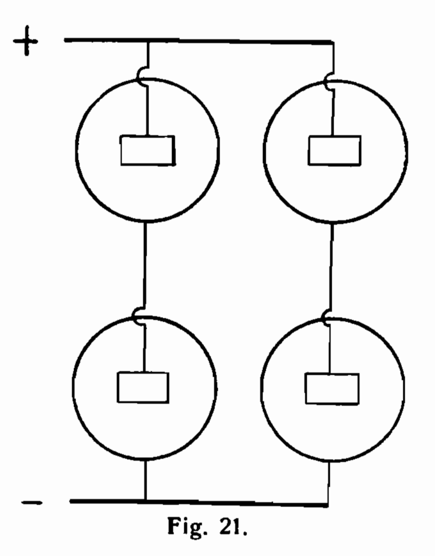


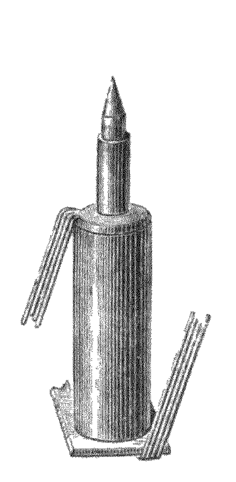
Fig. 21.

Je nach dem Widerstande des Bades als äusseren Schliessungsbogens und nach den zu galvanisierenden Flächen ist der Galvaniseur in die Notwendigkeit versetzt, seine Elemente auf die eine oder andere Art zu schalten. Hier sei nur noch der aus dem Ohmschen Gesetz abgeleitete Satz aufgeführt, dass eine Anzahl galvanischer Elemente das Maximum der Strommenge liefert, wenn man sie so ordnet, dass der innere Widerstand der Batterie dem Widerstande im Schliessungsbogen gleich ist. Arbeitet man also auf gut leitende Bäder von geringem Widerstande, wie z. B. saure Kupferbäder, Cyansilberbäder, bei ge-

ringer Entfernung der Anoden und Waren und mit grossen Anodenflächen, so wird man vorteilhaft die Elemente nebeneinander, auf Quantum, schalten; dagegen wird man sie hintereinander, auf Spannung, schalten, wenn man auf Bäder von grösserem Widerstande, bei grösserer Entfernung der Anoden von den Waren und mit kleinen Anodenflächen arbeiten lässt.

B. Die Thermosäulen.

Obgleich diese Stromerzeuger für die geschäftsmässige Galvanoplastik nur in vereinzelten Fällen zur Anwendung kommen, sollen kurz das Wesen und die bekanntesten Formen der Thermosäulen hier der Vollständigkeit halber angeführt werden.



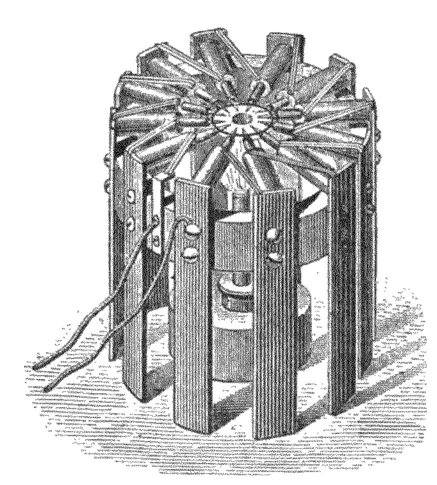


Fig. 22.

Seebeck beobachtete 1823, dass bei ungleicher Erwärmung der Lötstellen zweier Metalle sich Elektrizität entwickelt; so wie sich also Elektrizität in Wärme umsetzen lässt, lässt sich auch umgekehrt Wärme in Elektrizität umsetzen.

Die Säule von Noë besteht aus einem Neusilberstift, der in eine Zinkantimonlegierung eingegossen ist, die Lötung besteht aus Zinn (Fig. 22).

Die Erhitzung der inneren Lötstellen geschieht durch einen Gasbrenner, die Abkühlung der äusseren durch angesetzte Kupferplatten; eine Säule von 20 Paaren hat die elektromotorische Kraft von 1,90 Volt.

Die Clamondsche Säule besteht ebenfalls aus einer Zinkantimonlegierung, statt des Neusilbers ist aber verzinntes Eisen gewählt. Fig. 23 stellt diese Säule dar.

Die Legierung wird in entsprechende angewärmte Formen gegossen und die Eisenstäbe werden vor dem Erkalten hineingesteckt, um eine möglichst innige Verbindung zu erzielen. Die abgebildete Säule besteht aus 5 übereinander gelagerten Reihen von je 10 ringförmig gruppierten Elementen, jede Reihe ist von der folgenden durch Asbestscheiben isoliert. Eine solche Säule schlägt bei 170 *l* Gasverbrauch pro Stunde 20 Gramm Kupfer nieder, was einer Intensität von ungefähr 17 Amper entspricht.

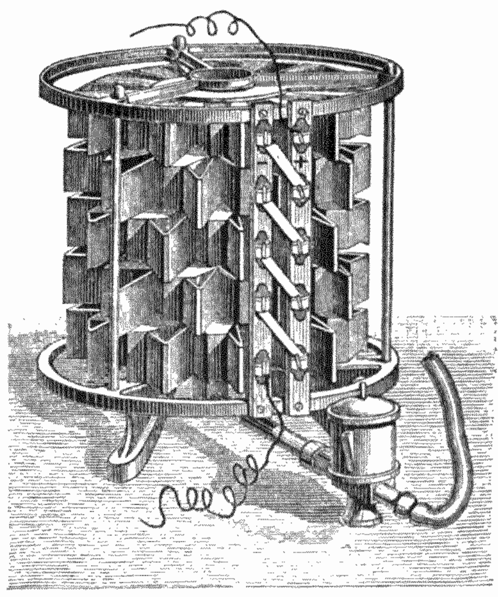


Fig. 23.

Die neueste Erscheinung auf dem Gebiete der Thermosäulen ist die Gülchersche, welche die Fig. 24 vorführt.

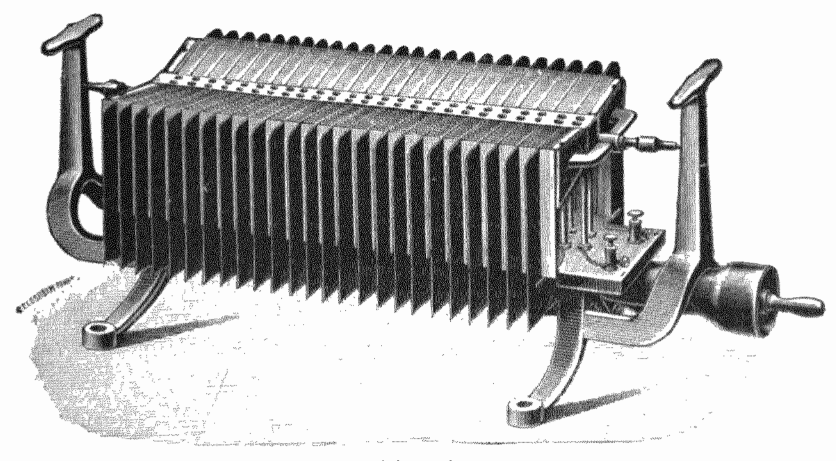


Fig. 24.

Das Eigentümliche der Gülcherschen Thermosäule besteht darin, dass die Thermoelektroden nicht aus massiven, sondern aus hohlen Körpern gebildet werden, die nach Gülchers Versuchen nicht nur höhere elektromotorische Kraft erzeugen, sondern auch noch wesentlich kürzer sein können als Thermoelektroden aus massiven Stäben, um bei gleicher Erwärmung gleich hohe elektromotorische Kraft zu entwickeln. Die für Gasheizung konstruierte Säule ist je nach der Spannung, die gefordert wird, aus einer grösseren oder kleineren Anzahl Elemente zusammengesetzt. Die hohlen positiven Elektroden bestehen aus reinem Nickel und dienen gleichzeitig zur Gaszuführung; dadurch erhält jedes Element seine eigene Gaszuführung und seine eigenen Heizflämmchen. Die Nickelröhrchen sind in 2 Reihen in einer Schieferplatte befestigt, die den Abschluss eines unter ihr befindlichen Gaszuführungskanales bildet. Das Gas tritt aus letzterem in die Nickelröhrchen ein und durch einen Specksteinbrenner mit 6 kleinen Löchern, der auf die Nickelröhre aufgeschraubt ist, aus. An dieser Stelle wird das Gas entzündet, die kleinen Flämmchen erwärmen das aus einer kreisförmigen Messingplatte bestehende, über den kleinen Specksteinhülsen befindliche Verbindungsstück der beiden Elektroden, welches einerseits mit dem Nickelröhrchen hart verlötet ist, anderseits in eine Hülse ausläuft, in welche die negative, aus einer Antimonlegierung bestehende Elektrode eingegossen ist. Die negativen Elektroden haben die Form cylindrischer Stäbe mit seitlichen Verlängerungen, an die lange und dünne Kupferstreifen zur Abkühlung und gleichzeitig zur Verbindung der Elemente unter sich dienend, angelötet sind. Um diese Verbindung zu erzielen, ist jeder Kupferstreifen durch einen aufgelöteten kurzen Draht mit dem Fussende des zum nächsten Elemente gehörigen Nickelröhrchens verbunden.

Die Inbetriebsetzung ist äusserst einfach: man setzt zuerst die separat beigepackten kleinen Schornsteine auf sämtliche Elemente auf, indem man sie mit dem einseitig vorstehenden Glimmerröhrchen in die oberen Öffnungen der Elemente steckt und sie soweit in dieselben hineindrückt, bis sie mit ihren unteren Flächen auf den Elementen dicht aufliegen; dann öffnet man den Gashahn und entzündet die Flämmchen, wobei man sich durch Hineinschauen in die Röhrchen überzeugt, dass auch in allen Elementen die Flammen brennen. Nach ungefähr 15 Minuten hat die Säule die erforderliche Temperatur erreicht und bleibt nun ihre elektromotorische Kraft konstant. Die Luftzuführungsdüse und der Gaseintritt sind so

reguliert, dass eine Überhitzung der Säule nicht stattfinden kann; man vermeide daher eine Änderung durch Schrauben an den Düsen.

Die Gülcherschen Thermosäulen werden in 3 Grössen geliefert und zwar mit 26, 50 und 66 Elementen; der innere Widerstand beträgt bei der Säule von 26 Elementen 0,25 Ohm, bei der folgenden 0,5 Ohm und bei der grössten 0,65 Ohm, die Spannung 1,5, 3,0 und 4,0 Volt, sodass bei gleichem äusseren Widerstande die Stromstärke bei allen 3 Säulen ungefähr 3 Amper beträgt. Der Gasverbrauch stellt sich pro Stunde auf 70, 130 und 170 Liter.

C. Dynamomaschinen.

Während in den galvanischen Elementen chemische Energie in elektrische Energie, bei den Thermosäulen Wärme in Elektrizität umgewandelt wird, findet in der Dynamomaschine die Umwandlung von mechanischer Energie in elektrische Energie statt.

Um die Vorgänge in der Dynamomaschine dem Verständnisse näher zu bringen ist es erforderlich auf die früher beschriebenen Wirkungen des Elektromagnetismus und der Induktion zurückzugreifen.

Grundprinzip der Dynamomaschinen. In den Dynamomaschinen erfolgt die Stromerzeugung durch Induktion und es ist das Grundprinzip einer solchen Dynamo folgendes.

Es sei ein eisernes Magnetgehäuse *M* aus einem kräftigen Hufeisenmagnet gebildet, an dem 2 zylindrische Flächen ausgedreht sind. Mit diesen Flächen konzentrisch sei ein aus weichen Eisenscheiben gebildeter Zylinder *A* angebracht, wie es Fig. 25 zeigt.

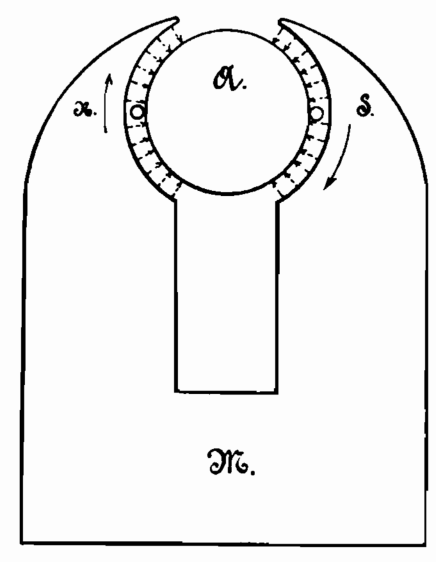


Fig. 25.

Kraftlinien durchsetzen den weichen Eisenzylinder, die in der Richtung vom Nordpol zum Südpol verlaufen. Führt man in den Luftraum zwischen Nordpol des Magneten und dem

Zylinder einen durch den kleinen Kreis angedeuteten Kupferdraht ein und bewegt ihn derart, dass er die vom Nordpol durch den Luftraum zum Zylinder fliessenden Kraftlinien schneidet, so wird ein Strom induziert und an den Enden des Drahtes tritt eine gewisse Spannung auf. Bei Bewegung des linken Drahtes in der durch den Pfeil angedeuteten Richtung wird nach der Handregel ein Strom vom Beschauer aus in die Bildebene hineinfliessen, bei Bewegung des rechten Drahtes in der Pfeilrichtung aus der Bildebene heraus dem Beschauer zufliessen.

Statt den Draht im Luftraum zu bewegen, kann man ihn auch isoliert gegen den Weicheisen-Zylinder auf diesem befestigen; wird der Zylinder um seine Achse gedreht, so schneidet der Draht die Kraftlinien in genau derselben Weise, wie bei seiner Bewegung im Luftraume, die Wirkung bleibt dieselbe. Befestigt man auf dem Zylinder mehrere Drähte nebeneinander, so wird an den Enden eines jeden Drahtes die entsprechende Spannung erzeugt, die positiven Pole aller Drähte liegen dann auf einer Seite des Polschuhes, etwa auf der vorderen, während die negativen Pole sämtlicher Drähte auf der anderen, hinteren, Seite liegen. Werden nun die Drähte untereinander derart verbunden, dass bei der Umdrehung des Zylinders stets ein positiver Pol an einen negativen Pol angeschlossen ist, so erhöht sich die Spannung in dem Masse, wie die Anzahl der hintereinander (in Serie) geschalteten Drähte zunimmt.

Diese auf dem Eisenkörper befestigten Drähte heissen die Wickelungen, und ein mit seiner Wickelung versehener Eisenkörper wird der Anker genannt.

Die in der Wickelung erzeugte elektromotorische Kraft ist desto grösser, mit je grösserer Geschwindigkeit die Drähte oder Leiter, welche die Wickelung bilden, durch das magnetische Feld bewegt werden. Vergrössert man die Länge der Leiter durch Vermehrung der Windungen, so ist bei gleichbleibender Bewegungsgeschwindigkeit des Ankers die in dem Leiter erzeugte elektromotorische Kraft seiner Länge proportional, während bei Verstärkung des magnetischen Feldes, also Vermehrung der vom Leiter während seiner Bewegung geschnittenen Kraftlinien bei gleicher Bewegungsgeschwindigkeit und gleichbleibender Länge des Leiters die erzeugte elektromotorische Kraft der Kraftlinienzahl proportional ist; sie erreicht den grössten Wert, wenn die Kraftlinien vom Leiter senkrecht geschnitten werden.

Die einzelnen Teile der Dynamomaschine. Das **Magnetgehäuse.**

Die Erzeugung des magnetischen Feldes geschieht schon seit längerer Zeit durch Elektromagnete. In einer bestimmten Gehäuseform aus Grauguss oder nach Erfordernis aus Stahlguss sind Magnetschenkel angegossen oder angeschraubt, welche ebenfalls aus Grauguss oder Stahlguss bestehen. Um diese Schenkel ist eine Drahtwickelung gelegt, durch welche der Strom geleitet wird, der die Schenkel magnetisch erregt; diese Wickelung wird als Magnetwickelung, oder Schenkel-, Erreger-, Feldwickelung bezeichnet. Je nach der Anzahl der Magnetschenkel unterscheidet man zweipolige, vierpolige, sechspolige und mehrpolige Maschinen.

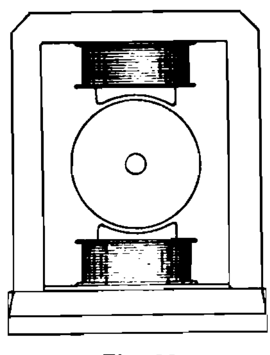


Fig. 26.

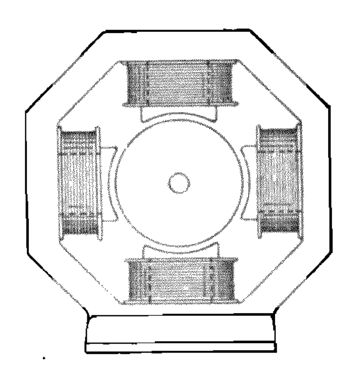


Fig. 27.

Fig. 26 zeigt eine zweipolige, Fig. 27 eine vierpolige Dynamotype der Firma Dr. G. Langbein & Co. in Leipzig-S. Das Magnetgehäuse ist mit der Fundamentplatte in einem Stück aus weichem Gusseisen hergestellt, nur bei den grösseren Typen ist das Gehäuse auf die Fundamentplatte aufgeschraubt.

Früher sandte man Strom von einer anderen Elektrizitätsquelle in die Magnetwickelungen behufs Erzeugung des magnetischen Feldes; seit der Entdeckung des dynamoelektrischen Prinzips durch W. v. Siemens, wird der im Anker erzeugte elektrische Strom zur Erregung des magnetischen Feldes benutzt. Das dynamoelektrische Prinzip beruht auf folgendem: In jedem Magnetgehäuse sind von einer vorhergehenden Erregung Kraftlinien in geringer Anzahl vorhanden, was als remanenter Magnetismus bezeichnet wird (s. S. 12). Die Existenz dieser geringen Menge Kraftlinien genügt, um beim Drehen des Ankers einen schwachen Strom zu induzieren, welcher zum Teil

durch die Magnetwickelung geleitet wird und dadurch das magnetische Feld verstärkt. Diese Verstärkung des magnetischen Feldes bewirkt nun aber die Erzeugung bedeutend kräftigerer Ströme im Anker, die wiederum eine Vermehrung der Stromstärke in der Magnetwickelung herbeiführen, bis das Gehäuse mit Kraftlinien gesättigt ist. Man bezeichnet diesen Vorgang als Selbsterregung einer Dynamo, während bei Erregung des Magnetfeldes durch eine andere Elektrizitätsquelle der Vorgang als Fremderregung oder separate Erregung bezeichnet wird.

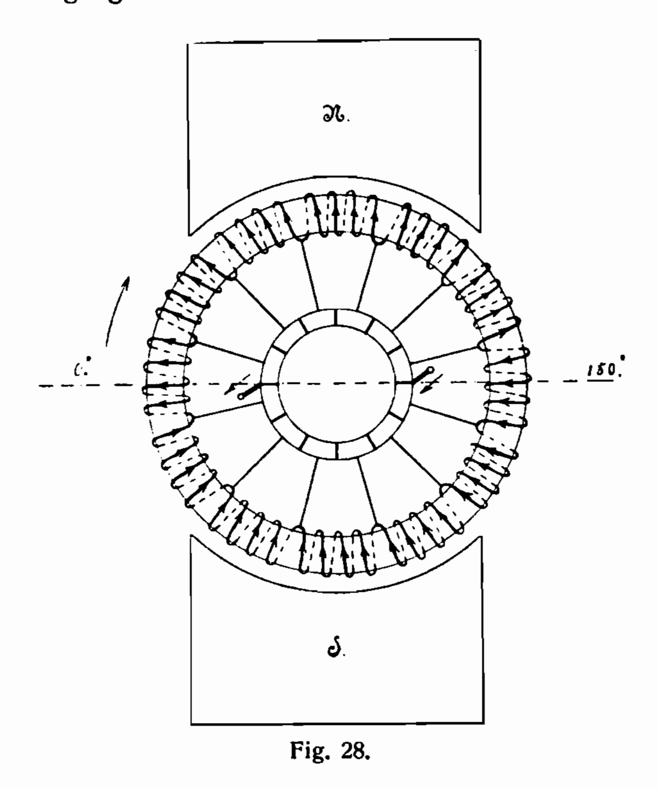


Fig. 28.

Der Anker oder **Induktor.** Wir sahen bereits, dass der Anker aus einem zylindrischen Eisenkörper und den ihn umgebenden Wickelungen besteht. Der Eisenkörper kann nicht aus einem massiven Stück Eisen hergestellt werden, weil darin Wirbelströme entstehen würden, welche das Eisen stark erhitzen und einen Stromverlust bewirken. Es wird daher der Ankerkörper aus einzelnen runden Scheiben besten weichen Eisenblechs von 0,3 bis 0,5 mm Stärke, die voneinander durch Papierscheiben isoliert sind, herge-

stellt; die Scheiben werden auf dem Ankerkern oder Ankerkörper fest zusammengepresst und verschraubt, während der Ankerkern durch einen Keil auf der Ankerwelle festgekeilt wird.

Je nach der Art, auf welche die Drahtwindungen um den Ankerkörper gelegt sind, unterscheidet man Ringanker und Trommelanker.

Bei dem Ringanker sind die Drahtwindungen in einer fortlaufenden Spirale um den Ankerkörper herumgewickelt, was bedingt, dass der Ankerkörper in der Mitte eine weite Bohrung besitzen muss, durch welche man den Leitungsdraht beim Umwickeln führen kann. Fig. 28 stellt eine solche Ringwickelung schematisch dar. *N* und *S* sind die zwei Elektromagnetschenkel des Magnetgehäuses; je 2 der fortlaufenden Drahtwindungen stellen eine Spule dar und an der Stelle, an der das Ende der einen Spule mit dem Anfang der nächsten Spule verbunden ist, zweigt ein Leitungsdraht nach dem Kollektor ab. Nach dem oben Ausgeführten ist die Induktion am grössten, wenn die Windungen des Drahtes die Kraftlinien rechtwinklig schneiden; dies geschieht also, wenn die betreffenden Windungen sich direkt unter den Polen befinden. Bei Drehung des Ankers von 0—90° nimmt die Stromerzeugung zu, von 90—180° nimmt sie ab, von 180—270° im entgegengesetzten Sinne zu und von 270—360° nimmt sie wieder ab. Es stehen also entgegengerichtete Ströme, sogen. Wechselströme, deren Überführung in gleichgerichtete Ströme, Gleichstrom, Aufgabe des Kollektors ist. Bei 0° und 180° ist die Stromerzeugung gleich Null und an diesen Punkten wechselt der Strom seine Richtung; die Linie 0°—180° wird als die neutrale Zone bezeichnet.

Bei dem Trommelanker werden die Leitungsdrähte parallel zur Achse des Ankerkörpers auf letzteren aufgewunden, an den Stirnflächen des Körpers um die Ankerwelle herumgeführt und jeweils die Enden zweier, an einer Stirnseite nebeneinanderliegenden Spulen unter sich und mit einem Kollektorsegment verbunden.

Fig. 29 stellt die Trommelwickelung schematisch dar und zwar mit Ansicht von der Kollektorseite aus. Jede Spule ist nur durch eine einzige Drahtwindung angedeutet, es sind demnach 8 Spulen vorhanden; die vollen Linien deuten die Verbindung der Spulen auf der Kollektorseite und mit dem Kollektor an, die schraffierten Linien die Spulenverbindungen auf der entgegengesetzten Stirnseite.

Für die Stärke der Induktion gilt bei den Trommelankern das gleiche, was bei den Ringankern angeführt wurde.

Beide Wickelungen unterscheiden sich der Hauptsache nach dadurch, dass bei der Ringwickelung wesentlich mehr Windungsdraht gebraucht wird, weil an den Stirnseiten und auch im Innern der Bohrung Drähte verlaufen, welche für die Stromerzeugung durch Induktion nicht in Betracht kommen, die aber einmal das Gewicht des Ankers wesentlich vergrössern und zweitens den Widerstand vermehren. Bezüglich dieser beiden Punkte ist die Trommelwickelung wesentlich günstiger und es tritt der Vorteil hinzu, dass man die Ankerkörper parallel zu seiner Achse mit eingefraisten Nuten versehen kann, in welchen die Wickelung untergebracht wird. Die Vorzüge dieser **Nutenanker** bestehen darin, dass infolge der besseren Lagerung in den Nuten die Ankerdrähte gegen Verletzung besser geschützt sind und dass durch Bandagen der Wirkung der Centrifugalkraft in zweckentsprechender Weise vorgebeugt werden kann. Es werden in Nutenankern, auch wenn dieselben mit dicken Kupferdrähten oder Flachkupferschienen armiert sind, fast keine Wirbelströme erzeugt, weil die Nuten nur wenig mit Kraftlinien durchsetzt sind, letztere vielmehr um die Kupferdrähte herum durch das Eisen verlaufen. Hauptsächlich aber spricht der Umstand für die Nutenanker, dass der Luftraum zwischen Anker und Magnetpol ein geringerer sein kann als bei den Ankern, auf welchen die Wickelung nicht in Nuten verlegt ist, denn der Raum, den die Wickelung bei den sogen. glatten Ankern einnimmt, ist als Luftraum zu betrachten und solcher bietet den grösseren magnetischen Widerstand. Es kann demnach bei Nutenankern die Amperwindungszahl der Feldmagnete eine geringere sein als bei glatten Ankern. In Fig. 30 ist

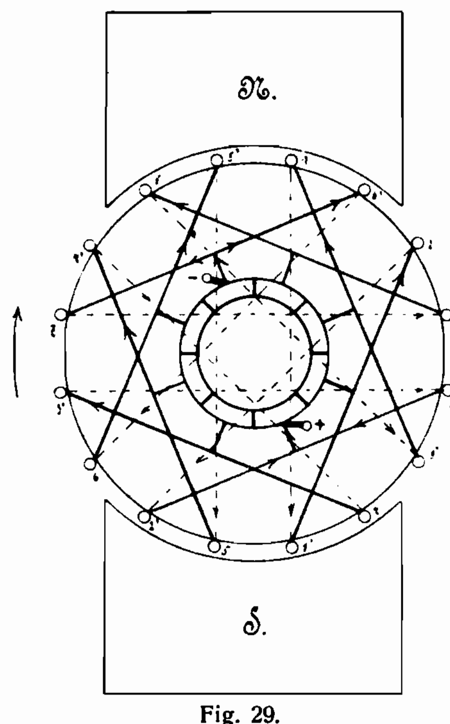


Fig. 29.

ein Nutenanker einer Niederspannungsdynamo der Firma Dr. G. Langbein & Co. abgebildet, bei welchem die Leitung aus Flachkupferstäben besteht, welche an den Stirnseiten durch gebogene, Evolventen genannte Kupferstreifen verbunden sind.

Der Kollektor oder Commutator ist ein zylindrischer, durch Segmente (Lamellen) gebildeter Körper, welcher isoliert auf der Ankerwelle befestigt ist. Die Segmente bestehen aus Kupfer, Rotguss, Messing und sind untereinander sowohl wie auch vom Kollektorgehäuse, d. i. der Eisenkörper, auf welchem sie durch Schrumpfringe und Mutter befestigt sind, wohl isoliert. Als Isolationsmaterial dient Pressspan, Glimmerleinwand (Mikanit) Marienglas u. a. Der Kollektor hat so viele Segmente, als der Anker Spulen besitzt und jede Verbindungsstelle zweier Spulen, ist durch Kupfer mit einem Segmente innig verbunden. Die Funktion des

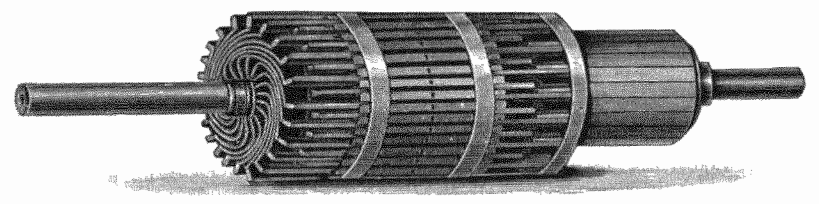


Fig. 30.

Kollektors besteht darin, die durch Induktion erzeugten Wechselströme der Wickelung in gleichgerichtete Ströme, also in Gleichstrom, umzuwandeln. Aus Fig. 28 ist ersichtlich, dass in jeder Wickelungshälfte des Ringankers Ströme von entgegengesetzter Richtung fliessen. Legt man an den Kollektor an den Stellen der neutralen Zone Schleifkontakte an, so wird der Strom einer Wickelungshälfte als positiver Strom von dem einen Schleifkontakte, der negative Strom der anderen Hälfte vom zweiten Schleifkontakte weitergeführt. Die Ankerwickelung wird durch die Bürsten in zwei Hälften geteilt, die zueinander parallel geschaltet sind; die Induktion jeder einzelnen Spule entspricht ihrer jeweiligen Lage im magnetischen Felde, die Summe der Iuduktion aller Spulen einer Ankerhälfte ist gleich derjenigen aller Spulen der anderen Hälfte, nur ist, wie gezeigt, die Richtung des Stromes in beiden Hälften verschieden.

Die Bürsten haben die Aufgabe zu erfüllen, den Strom vom Kollektor abzunehmen; für die hier in Frage kommenden Dynamomaschinen mit niedriger Klemmenspannung (von 2 bis 10 Volt) werden die Bürsten aus feinem Gewebe von Kupfer- oder

Messingdraht oder aus sehr dünnen Metallblechen hergestellt. Kohlenbürsten sind nur für hochgespannte Ströme verwendbar.

Welches Material für die Bürsten zu wählen ist, ergibt sich aus den Eigenschaften des Kollektormaterials; die Bürsten sollen den Kollektor möglichst wenig abnutzen, das zu ihrer Herstellung verwendete Material soll dementsprechend etwas weicher sein als das Material des Kollektors. Kupfer- und Messinggewebebürsten erzeugen bei ihrer Abnutzung ziemlich viel Metallstaub, der sich an allen Teilen der Maschine, auch im Anker festsetzt und der, wenn er nicht häufig durch Ausblasen mit einem Blasebalg oder ähnlichen Instumente entfernt wird, leicht zu Kurzschlüssen Veranlassung geben kann. Bürsten, welche aus dünnen Metallblechen gewickelt sind (Boudreaux-Bürsten) zeigen diese üble Staubbildung nicht, nutzen den Kollektor wenig ab, polieren ihn vielmehr; sie zeigen aber den Nachteil, dass sie an den Auflagestellen am Kollektor in Folge der Erwärmung durch die grossen Strommengen leicht oxydieren; dieser oxydische Anlauf wird durch die Reibung nicht entfernt, wodurch dem Stromübergange vom Kollektor zur Bürste ein grösserer Widerstand entgegengesetzt wird. Dies hat einmal eine starke Erwärmung des Kollektors und der Bürsten zur Folge, andererseits aber wird dadurch ein Zurückgehen der Stromabnahme verursacht. Besonders bei Dynamos unter 4 Volt Klemmenspannung ist man daher ausschliesslich auf die Gewebebürsten angewiesen.

Den Bürsten gibt man am Kollektor eine so grosse Auflagefläche, dass keine Erwärmung durch den Stromübergang entsteht, welche die durch die Friktion unausbleiblich entstehende Wärmemenge wesentlich und zum Nachteile des Nutzeffektes der Dynamo erhöhen würde.

Die Bürstenhalter dienen zum Festhalten der Bürsten und sollen letztere mit immer gleichem Drucke sicher am Kollektor anliegend erhalten; dies wird durch Metallfedern vermittelt, durch welche der die Bürste tragende Bürstenkasten oder das Bürstengehäuse mit dem Teile des Bürstenhalters, welcher auf dem Bolzen der Bürstenbrücke festgeschraubt wird (Bolzenkasten) elastisch verbunden ist. Das Nachstellen der abgenutzten Bürsten geschieht durch Lösen einer Schraube, mittels welcher ein Bürstenblech durch Druck auf die Bürste diese in fester Lage hält und durch nachfolgendes Nachschieben der Bürste mit der Hand, worauf zur Feststellung der Bürste die Schraube wieder anzuziehen ist. Der Druck,

mit welchem die Bürste auf dem Kollektor anliegen soll, wird reguliert durch den geschlitzten, um den Bolzen der Bürstenbrücke drehbaren und mittels Schraube feststellbaren Bolzenkasten.

Die Bürstenbrücke dient zum Tragen der Bürstenhalter, zu welchem Zwecke sie mit 2 starken Kupferbolzen, deren Querschnitt dem abzuleitenden Stromquantum entsprechend gross gewählt wird, versehen sind. Bei mehrpoligen Dynamos sind die Bürstenbrücken entsprechend der Anzahl Pole mit einer gleichen Anzahl Bolzen ausgerüstet. Diese Bolzen sind durch Büchsen aus Stabilit oder einem anderen gut isolierenden Material gegen die Bürstenbrücke isoliert und an dieser mit Metallmuttern, unter welche isolierende Stabilit-Unterlegscheiben gebracht werden, festgeschraubt. Mit derselben Mutter wird meistens das Anschlusstück des Stromabnahmekabels, der sog. Kabelschuh an der Brücke gut isoliert befestigt.

Die Bürstenbrücke ist auf dem abgedrehten Ende eines Lagers konzentrisch drehbar zu seiner Achse angeordnet, um durch Drehen der Brücke die Bürsten in diejenige Lage bringen zu können, bei welcher die Dynamo den funkenlosesten Gang zeigt. In dieser Lage wird der Bürstenhalter durch eine Stellschraube erhalten.

Auch die Bürstenbrücke muss gleich dem Kollektor von Metallstaub freigehalten werden, da hier durch den Staub leicht Kurzschlüsse entstehen können.

Die übrigen Teile einer Dynamo, wie z. B. die Lager, das Polbrett, die Kabel u. s. w. bieten zu besonderen Betrachtungen keinen Anlass und es mögen nun hier

Die verschiedenen Arten von Gleichstromdynamos besprochen werden.

Leitet man den gesamten, im Anker erzeugten Strom vor seiner Abführung in den äusseren Stromkreis durch die Magnetwickelungen der Elektromagnete, derart, dass der Anker, die Magnetwickelung und der äussere Stromkreis nach dem Schema der Fig. 31 hintereinander geschaltet sind, so nennt man eine solche Dynamo eine Hauptschlussdynamo oder Hauptstromdynamo.

Vom Kollektor *K* führt die Bürste den gesamten Strom durch die Magnetwickelung *M* und er fliesst von hier durch den äusseren Stromkreis, welcher durch *W* angedeutet ist. Um Stromverlust durch Spannungsabfall in der Magnetwickelung zu verhindern, muss diese aus starkem Drahte hergestellt sein und man braucht, da die Stromstärke gross ist, eine geringere Amperwindungszahl.

Wenn der Anker einer Hauptstromdynamo mit konstanter Tourenzahl rotiert und der Maschine nur ein geringes Stromquantum entnommen wird, so kann, weil der ganze Gebrauchsstrom durch die Wickelung der Magnete fliesst, nur eine geringe Erregung des magnetischen Feldes eintreten. Bei vermehrter Stromabnahme dagegen fliesst mehr Strom durch die Magnetwickelung und infolge der dadurch bewirkten Verstärkung des Magnetfeldes wächst der Strom im Anker.

Betrachtet man das Schema Fig. 32, so zeigt sich ein anderer Anschluss der Magnetwickelung *M*, diese liegt hier direkt an den Bürsten, an die gleichzeitig auch der äussere Stromkreis *W* angeschlossen ist, die Magnetwickelung liegt demnach im Nebenschluss

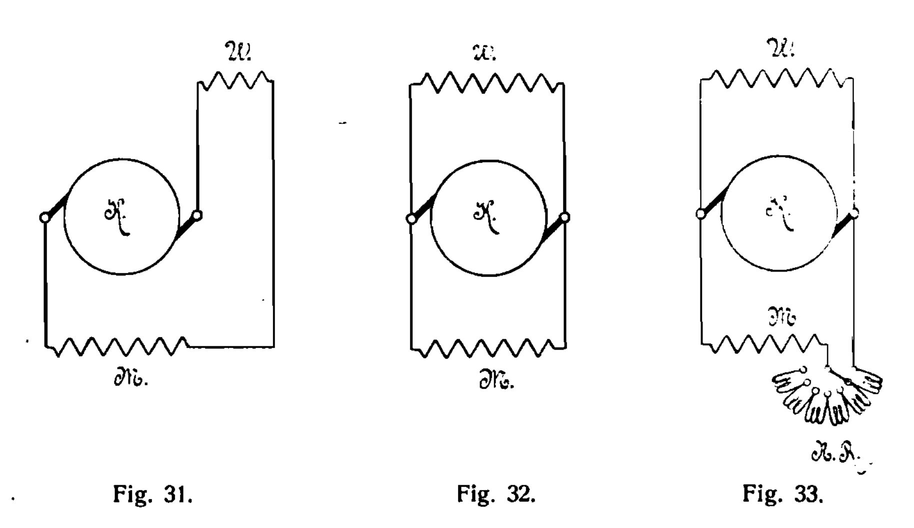


Fig. 31. Fig. 32. Fig. 33.

zum Anker und zur Belastung im äusseren Stromkreis. Eine solche Maschine wird deshalb als Nebenschlussdynamo bezeichnet und findet für die Erzeugung galvanischer Niederschläge jetzt fast ausschliesslich Verwendung. Wenn der Anker einer Nebenschlussmaschine rotiert, so erregt sich die Maschine bis zur Sättigung auch ohne dass Gebrauchsstrom abgenommen wird, weil sofort der im Anker erzeugte Strom durch die Magnetwickelung fliesst, es ist demnach stets die höchste Spannung zwischen den Bürsten vorhanden. Wird nun Strom abgenommen, so sinkt die Spannung im Anker, infolge dessen die Klemmenspannung geringer wird. Infolge der geringeren Klemmenspannung fliesst weniger Strom durch die Magnetwickelung, daher tritt eine geringere Kraftlinienzahl

auf und die Stromstärke sinkt. Um für jede innerhalb der für eine Dynamo gegebenen Grenzen mögliche Belastung die gleiche Klemmenspannung zu erreichen ist es erforderlich vor die Magnetwickelung einen regulierbaren Widerstand, den Nebenschlussregulator zu schalten, wie dies Fig. 33 zeigt, wo der Nebenschlussregulator mit *NR* bezeichnet ist. Läuft die Dynamo leer, so verringert man durch Einschalten von mehr Widerstandspiralen des Regulators die Stromstärke in Nebenschlusse; sinkt bei Belastung der Dynamo die Spannung, so schaltet man Widerstandsspiralen aus bis die richtige Spannung wieder erzielt ist.

Je grösser der Widerstand des äusseren Stromkreises, z. B. der Bäder ist, desto mehr Strom wird nach dem im Vorigen Ausgeführten durch die Magnetwickelung gehen und durch höhere Felderregung die Spannung der Dynamo erhöhen, während umgekehrt bei geringerem Widerstande der Bäder eine kleinere Strommenge durch die Magnetwickelung fliesst und eine geringere Spannung erzeugt. Bis zu einem gewissen Grade reguliert sich also die Nebenschlussdynamo selbst.

Wir sehen, dass die Spannung der Hauptstrommaschine bei Belastung steigt, die der Nebenschlussdynamo langsam sinkt; es lässt sich nun auch noch durch eine andere Art und Weise erreichen, dass die Klemmenspannung bei wechselnder Belastung annähernd die gleiche bleibt. Zu diesem Zwecke werden auf die Magnetwickelung einer Nebenschlussmaschine einige Drahtwindungen gelegt, welche vom ganzen Strome des äusseren Stromkreises durchflossen werden. Diese Maschinen, die uns hier nicht weiter interessieren, da sie für die elektrolytischen Niederschläge kaum Verwendung finden, werden Compound-Dynamos genannt.

Fig. 34 veranschaulicht eine zweipolige Nebenschluss-Dynamo, Fig. 35 eine vierpolige Nebenschluss-Dynamo der Firma Dr. G. Langbein & Co.

Das Elektromagnetgestell ist mit der Fundamentplatte in einem Stück aus weichem Gusseisen hergestellt, daher den Kraftlinien an keiner Stelle durch Fugen Widerstand geboten wird, die grossen Eisenquerschnitte aber auch einen geringen magnetischen Widerstand zur Folge haben.

Der Anker ist ein Nutenanker mit Trommelwickelung der auf Seite 88 beschriebenen Art, ihn umgeben in vertikaler Lage zwei kräftige, radial gegenüber angeordnete Elektromagnetschenkel, bez. deren vier bei den vierpoligen Maschinen, von denen zwei vertikal,

die andern zwei horizontal liegen. Die Enden der Magnetschenkel sind konzentrisch zum Anker ausgedreht und deren schräg verlaufende Form verhindert eine stossweise Strombildung, bez. Unterbrechung,

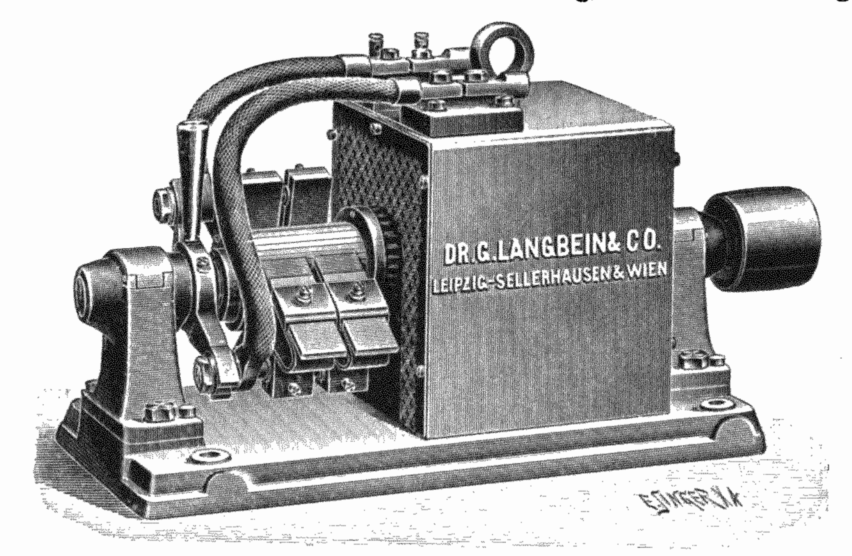


Fig. 34. Zweipolige Nebenschlussdynamo von Dr. G. Langbein & Co.

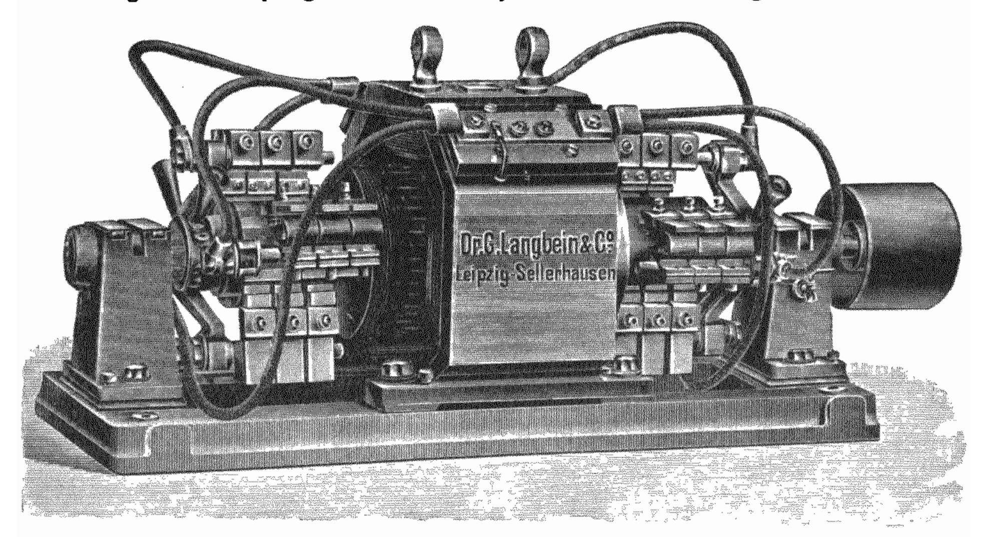


Fig. 35. Vierpolige Nebenschlussdynamo von Dr. G. Langbein & Co.

wodurch eine fast funkenlose Stromentnahme am Kollektor ermöglicht wird. Die Enden der Ankerspulen sind mit den aus Kupferguss, bez. gezogenem Kupfer hergestellten Kollektorsegmenten durch Lötung innig

verbunden, daher eine Lockerung der Verbindungsstellen, wie solche stets eintritt, wenn die Drähte mit Schrauben im Kollektor befestigt sind, ausgeschlossen ist. Infolge der Verwendung reichlicher Kupferquerschnitte ist der Wirkungsgrad der Dynamo ein vorzüglicher. Die in den Lagerbüchsen laufenden Teile der stählernen Ankerwelle sind behufs Verminderung der Reibung ebenso wie die aus Phosphorbronze hergestellten Lagerbüchsen hochglanzpoliert, die Lager selbst sind mit Rücksicht auf geringe Wartung mit automatischer Ringschmierung versehen. Die nach aussen vollständig geschlossene Kastenform ist ein weiterer Vorteil dieser Dynamo und schützt alle empfindlichen Teile vor Verletzung. Die Umdrehungszahl ist infolge der Verwendung grosser Kupferquerschnitte auf dem Anker und der Magnetwickelung eine mässige, der Kraftverbrauch und Verschleiss der Lager daher gering.

Der grosse Aufschwung, den die Industrie der elektrolytischen Metallniederschläge in den letzten Dezennien genommen, die allgemeinere Einführung, die dieselbe in den Metall- und Maschinenfabriken gefunden, ist zunächst der Entwickelung der elektrischen Maschinen zu verdanken. Ohne letztere wäre es nicht möglich geworden, selbst die grössten Maschinenteile, Bauornamente etc., durch Metallüberzüge zu veredeln und sie den atmosphärischen Einflüssen weniger zugänglich zu machen; die heute Achtung gebietende Nickelblechindustrie, d. i. die Vernickelung der Zinkbleche, sowie die der Kupfer-, Messing-, Stahl- und Weissbleche, die Verzinkung von Blechen, grossen Baukonstruktionen, die fabrikmässige Erzeugung von Kupferrohren durch Galvanoplastik u. a. wäre auf der Basis der Erzeugung des elektrischen Stromes durch Batterien unmöglich gewesen, weil die Unterhaltungskosten derselben eine Rentabilität ausschliessen würden, ganz abgesehen von der Unsicherheit der Resultate. Aber nicht nur für den Grossbetrieb, sondern auch für den Kleinbetrieb, gewähren die dynamo-elektrischen Maschinen grosse Vorteile, unter denen die grössere Billigkeit und Sauberkeit des Betriebes und die Erzielung von gleichmässig schönen Resultaten gegenüber dem Betriebe mit Elementen in erster Linie zu erwähnen sind. Immermehr bricht sich auch im Kleinbetriebe die Überzeugung Bahn, dass man sich bei Anschaffung eines kleinen Gas- oder sonstigen Motors zum Betriebe einer kleinen Dynamo, der Drehbänke, Schleif- und Poliermaschine am besten steht und am billigsten arbeitet.

Die immer mehr zunehmende Versorgung der Städte mit elektrischem Lichte von einer Zentrale aus gibt nun auch dem Kleingewerbe das Mittel in die Hand, ohne Beschaffung einer eigenen

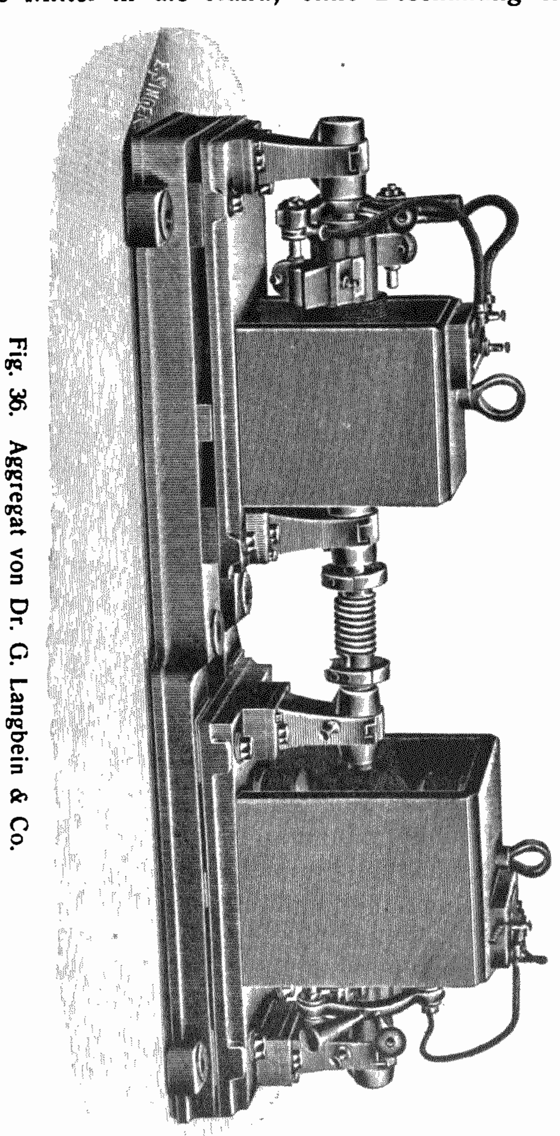


Fig. 36. Aggregat von Dr. G. Langbein & Co.

Betriebskraft die Elektrizität in ihre Dienste stellen zu können. Von den Zentralstationen werden die Leitungen mit Strömen von 110 bez. 220 Volt Spannung gespeist. Man kann demnach an die Licht-

leitungen direkt einen Elektromotor anschliessen, der für die betr. Spannung gebaut ist und den zugeführten Strom in Kraft umsetzt, z. B. ein Vorgelege treibt, von dem aus die Schleif- und Poliermaschine, wie auch eine Gleichstrom-Dynamo niederer Spannung angetrieben werden; man kann auch die Dynamo mittels einer elastischen oder einer starren Kuppelung direkt mit dem Elektromotor kuppeln, wie man auch den Anker des Elektromotors direkt auf Schleifwellen, Polierwellen aufbringen und die Magnete um den Anker anordnen kann, so dass jede Arbeitsmaschine direkt zu einem Elektromotor wird.

Fig. 36 zeigt ein solches aus einem Elektromotor und einer Dynamo bestehendes Maschinen-Aggregat. Beide Maschinen sind durch eine elastische Spiralfederkuppelung verbunden und auf einer gemeinschaftlichen Fundamentplatte aus Gusseisen montiert.

Statt zwei getrennte Maschinen zusammen zu kuppeln, lässt sich für nicht zu grosse Leistungen die gleiche Wirkung erzielen, wenn der Anker einer Dynamo mit zwei Wickelungen und zwei Kollektoren versehen wird. Die eine Wickelung nimmt den hochgespannten primären Strom auf, durch den der Anker in Rotation versetzt wird, in der zweiten Wickelung wird der sekundäre niedrig gespannte, für galvanische Zwecke geeignete Strom erzeugt und dem zweiten Kollektor und von diesem der Leitung zugeführt. Derartige Maschinen werden Umformer (Transformatoren) genannt und ist ein solcher in Fig. 37 abgebildet.

Die Form der Elektromotoren ist eine ebenso verschiedene wie die der Dynamos, für ihre Konstruktion gelten aber dieselben Grundsätze wie bei jenen. Man unterscheidet je nach dem System Gleichstrom-, Wechselstrom- (einphasige, zweiphasige) und Drehstrom-Motoren (dreiphasiger Wechselstrom), deren charakteristische Unterschiede wir uns aber als nicht in den Rahmen dieses Handbuches passend versagen müssen, anzuführen.

Wir können auch hier für die Verwendung der Elektromotoren keine näheren Vorschriften geben, um so weniger, als jede Anlage nach den bestehenden Verhältnissen beurteilt werden muss; wir glauben aber aussprechen zu können, dass gerade für unser Fach die Elektromotoren berufen sind, vielen, die jetzt noch sich mit Elementen herumquälen, und die mechanischen Arbeiten an Bänken für Fuss- oder Handbetrieb verrichten, die Wohltaten einer leicht zu beschaffenden, jederzeit dienstbereiten Betriebskraft zu vermitteln, und dadurch hebend und fördernd auf unser Gewerbe zu wirken.

Zu den Dynamos zurückkehrend, müssen, um dem Lieferanten zu ermöglichen, die zweckentsprechendste Maschine in Vorschlag bringen zu können, ihm folgende Daten unterbreitet werden:

1) Art, Grösse und Anzahl der Bäder, die durch die Maschine gespeist werden sollen,

2) die durchschnittliche Oberfläche der in den einzelnen Bädern befindlichen Waren oder deren Maximaloberfläche und aus welchen Metallen sie bestehen,

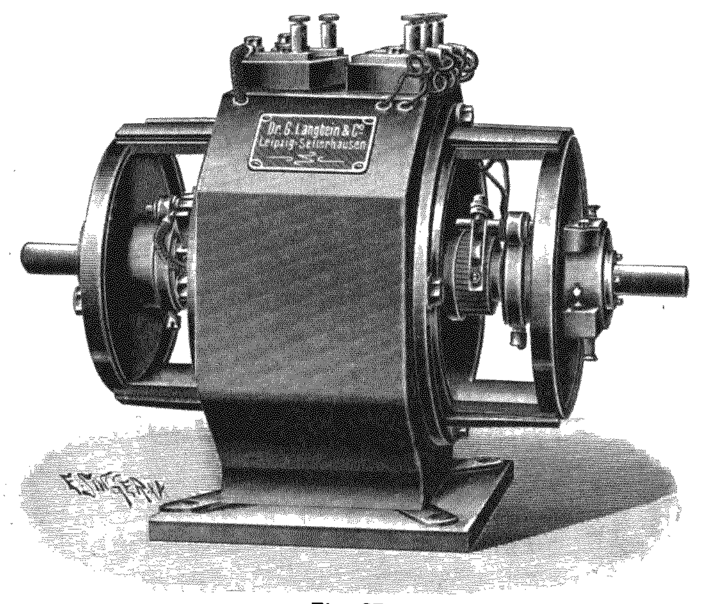


Fig. 37.

3) ob bald viel, bald wenig Waren in die Bäder eingehängt werden,

4) die Entfernung, in der die Maschine von den Bädern aufgestellt werden kann und

5) die Stärke der disponibeln Betriebskraft.

Soll der Betrieb im Anschluss an ein Elektrizitätswerk durch einen Elektromotor stattfinden, so sind darüber Angaben zu machen, welche anderen Arbeitsmaschinen neben der Dynamo noch vom Elektromotor getrieben werden sollen und welche Spannung in den Speiseleitungen vorhanden ist.

D. Sekundär-Elemente (Akkumulatoren).

Wir haben früher den Polarisationsstrom kennen gelernt. Ritter benützte zuerst die Polarisation von Metallplatten zur Erzeugung sekundärer Ströme, aber erst Planté gelang es, praktisch verwertbare Akkumulatoren herzustellen. Er fand, dass besonders Bleiplatten in verdünnter Schwefelsäure zur Erzeugung sekundärer Ströme gut geeignet sind und gab den Akkumulatoren folgende Form. In einem viereckigen Glasbehälter, der mit 10prozentiger verdünnter Schwefelsäure gefüllt war, wurden eine grosse Anzahl Bleiplatten derart eingehängt, dass alle Platten mit geraden Zahlen, also 2, 4, 6 u. s. f. untereinander metallisch verbunden waren, während die Platten mit ungeraden Zahlen, also 1, 3, 5 u. s. w. ebenfalls untereinander Kontakt hatten. Zwischen jeder Platte war genügender Abstand, um eine Berührung der einzelnen, in die Säure tauchenden Platten zu verhindern. Die eine Serie der Platten diente als positive Elektroden, die andere als negative. Leitet man nun elektrischen Strom durch die Platten, so findet auf den positiven Elektroden eine Bildung von Bleisuperoxyd statt; unterbricht man die Stromeinleitung und verbindet die Elektrodenserien untereinander, so erfolgt eine Reduktion des Superoxydes zu metallischem Blei und eine Oxydation der negativen Bleiplatten. Hierbei tritt eine elektrische Entladung ein, und der sekundäre oder Akkumulatorenstrom fliesst durch die metallische Verbindung der Plattenserien von den Superoxyd- zu den Bleiplatten.

Es findet also bei der Ladung eine Umsetzung von elektrischer Energie in chemische Energie statt, bei der Entladung eine Rückverwandlung der letzteren in elektrische Energie und es gelingt eine grosse Menge der letzteren in den Zellen aufzuspeichern, anzusammeln, was zu dem Namen „Akkumulatoren“ Veranlassung gegeben hat.

Um auf diese Weise Ströme von hoher Stärke und langer Dauer zu erzielen, ist es erforderlich, die Platten so dicht aneinander zu bringen, als es ohne Gefahr der Berührung möglich ist, also den inneren Widerstand des Elements tunlichst zu verringern, sodann aber die Menge des Bleisuperoxydes möglichst zu erhöhen. Die Bildung der Bleisuperoxydschicht auf den Bleiplatten des Planté'schen Akkumulators war eine langsame, weshalb Faure Bleigitter verwendete, in welche ein Gemisch von Bleiverbindungen (Glätte, Mennige) mit verdünnter Schwefelsäure als Teig eingestrichen und

gepresst wurde. Derartige Platten sind poröser, beim Durchleiten des Stromes verwandeln sich die Bleisalze der positiven Platten in fein verteiltes Superoxyd, die der negativen Platten in Bleischwamm. Die Umwandlung der Platten nennt man Formierung derselben.

Es soll hier nicht näher auf die verschiedenen Konstruktionen dieser Platten eingegangen werden und wir wollen nur mit einigen Worten

Die chemischen Vorgänge im Akkumulator besprechen, für welche verschiedene Theorien aufgestellt worden sind, z. B. von Elbs, Liebenow u. a., ohne dass bis heute ganz endgültig entschieden ist, welche Anschauung die richtige ist. Zweifellos spielt das Bleisulfat, welches sich durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Blei bildet, die Hauptrolle insofern, als nur durch die Zersetzung und spätere Rückbildung des Bleisulfates die Ladung und Entladung des Akkumulators zustande kommt.

Elbs geht von der Ansicht aus, dass nach Zersetzung des Bleisulfates in Blei und Schwefelsäurerest letzterer sich mit dem noch unzersetzten Bleisulfat zu Bleibisulfat verbindet. Diese Bildung von doppeltschwefelsaurem Blei muss der Hauptsache nach an den positiven Elektroden stattfinden, da das Anion (Schwefelsäurerest) nach dem positiven Pole wandert; unter der Einwirkung des Wassers zerfällt das doppeltschwefelsaure Blei in Bleisuperoxyd und freie Schwefelsäure.

Leitet man demnach in die Elektroden eines Akkumulators den einer Dynamomaschine entnommenen Strom derart ein, dass die positiven Platten mit dem +Pole, die negativen Platten mit dem —Pole der Dynamo verbunden sind, so findet eine Zersetzung der Schwefelsäure statt, der Wasserstoff wandert zur negativen, der Schwefelsäurerest zur positiven Elektrode.

An der letzteren bildet der Schwefelsäurerest mit dem Blei, wenn nicht schon Bleisulfat vorhanden ist, zunächst Bleisulfat nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Schwefelsäurerest}}{SO_4} + \underset{\text{Blei}}{Pb} = \underset{\text{Bleisulfat}}{Pb\,SO_4}$$

Dieses Bleisulfat wird durch weiter zuströmende SO_4-Jonen in Bleibisulfat umgewandelt:

$$\underset{\text{Schwefelsäurerest}}{SO_4} + \underset{\text{Bleisulfat}}{Pb\,SO_4} = \underset{\text{Bleibisulfat}}{Pb\,(SO_4)_2}$$

Gleichzeitig werden aber auch, da die Bildung des Bleibisulfats nicht quantitativ vor sich geht, SO_4-Jonen in Schwefelsäure, $H_2\,SO_4$, übergeführt, wobei Sauerstoff gasförmig abgeschieden wird.

Nach Elbs zerfällt Bleibisulfat mit Wasser in Bleisuperoxyd und Schwefelsäure nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Bleibisulfat}}{Pb(SO_4)_2} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} = \underset{\text{Bleisuperoxyd}}{PbO_2} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{2H_2SO_4}$$

Unterbricht man die Stromzuleitung, so haben wir also an der positiven Elektrode Bleisuperoxyd, an der negativen den durch Wasserstoff reduzierten Bleischlamm. Verbindet man nun die positiven Elektroden mit den negativen durch einen Schliessungsbogen, so fliesst durch diesen Bogen Strom von den positiven Bleisuperoxydelektroden zu den negativen Bleielektroden und von diesen durch den Elektrolyt zurück zu den positiven Elektroden.

Die Bleischwammplatte wird also während der Entladung zur positiven, die Bleisuperoxydplatte zur negativen Elektrode, infolgedessen durch Zerlegung der Schwefelsäure das Anion SO_4 zur positiven Bleielektrode wandert und Bleisulfat bildet, während der an der negativen Elektrode abgeschiedene Wasserstoff das Bleisuperoxyd zu Bleioxyd, bez. metallischem Blei reduziert. Diese Vorgänge erfolgen im Sinne nachstehender Gleichungen:

An der —Elektrode $\underset{\text{Blei}}{Pb} + \underset{\text{Schwefelsäurerest}}{SO_4} = \underset{\text{Bleisulfat}}{PbSO_4}$

An der +Elektrode $\underset{\text{Bleisuperoxyd}}{PbO_2} + \underset{\text{Wasserstoff}}{2H} = \underset{\text{Bleioxyd}}{PbO} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$

Dieses an der + Elektrode gebildete Bleioxyd bildet mit Schwefelsäure ebenfalls Bleisulfat und wenn alles Bleisuperoxyd reduziert ist, hört die Stromentwickelung auf, der Akkumulator ist erschöpft und muss neu geladen werden, wobei die eingangs dieses Abschnittes geschilderten Vorgänge sich wiederholen. An der nun wieder zur negativen Elektrode gewordenen Bleischwamm-Elektrode wird durch den Wasserstoff das gebildete Bleisulfat zu Bleischwamm und Schwefelsäure reduziert:

$$\underset{\text{Bleisulfat}}{PbSO_4} + \underset{\text{Wasserstoff}}{2H} = \underset{\text{Blei}}{Pb} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4}$$

während an der postiven Elektrode wieder die Bildung von Bleisuperoxyd nach oben gezeigten Umsetzungen erfolgt.

Aus diesen Vorgängen ergibt sich, dass bei der Entladung des Akkumulators Schwefelsäure zur Bildung von Bleisulfat an der negativen wie an der positiven Elektrode gebunden wird, der Elektrolyt also weniger freie Schwefelsäure enthalten muss als zur Zeit der Ladung, während welcher das Bleisulfat bei der negativen Elektrode zu Blei reduziert, an der positiven Elektrode zu Bleisuperoxyd

oxydiert wird und die Schwefelsäure des Sulfats somit sich in dem Elektrolyten wieder als freie Schwefelsäure vorfindet. Je mehr freie Säure im Elektrolyten vorhanden ist, desto höher ist sein spezifisches Gewicht und wir können deshalb durch Feststellung des letzteren mittels Aräometer die Beendigung der Ladung erkennen; diese ist eingetreten wenn sich das spezifische Gewicht nicht mehr erhöht. Ausserdem zeigt sich das Ende der Ladung durch reichliches Entweichen von Sauerstoff an den positiven Polplatten an, daher rührend, dass der Schwefelsäurerest nicht mehr Material zur Bildung von Bleibisulfat vorfindet und deshalb unter Wasserzersetzung Schwefelsäure bildet, während Sauerstoff gasförmig entweicht.

Liebenow nimmt an, dass bei der Ladung durch Zersetzung des Bleisulfates Schwefelsäurejonen, Bleijonen und unter Mitwirkung des Wassers Bleisuperoxyd- und Wasserstoffjonen nach folgender Gleichung entstehen:

$$2\,Pb\,SO_4 + 2\,H_2O = \overset{++}{Pb} + 4\,\overset{+}{H} + \overset{--}{Pb\,O_2} + 2\,\overset{--}{SO_4}$$

Es wandern die Anionen Schwefelsäure und Bleisuperoxyd zum positiven Pole, die Kationen Blei und Wasserstoff zum negativen Pole, es werden aber an den beiden Polen nur diejenigen Jonen, zu deren Ausfällung die geringste Arbeit erforderlich ist, oder mit anderen Worten, deren Zersetzungspunkt am niedrigsten liegt, abgeschieden und das sind in diesem Falle Bleisuperoxyd und Blei. Da aber wegen der geringen Löslichkeit und Dissociation der Bleisalze die Jonen in unmittelbarer Nähe der Elektroden bald erschöpft sein würden, so kann nur eine weitere Ladung stattfinden, wenn aus dem an den Elektroden gebildeten Bleisulfat neue Moleküle in Lösung gehen, durch deren Dissociation die ausgefällten Jonen ersetzt werden und die Ladung ist erst dann beendet, wenn alles Bleisulfat gelöst, jonisiert, und als Bleisuperoxyd und Bleischwamm abgeschieden ist. Bei weiterem Stromdurchgange scheiden sich die den nächst höheren Zersetzungspunkt besitzenden Wasserstoffjonen ab. Der geschilderte Vorgang, welcher bei der Ladung durch die Einwirkung des Stromes stattfindet, verläuft im umgekehrten Sinne, wenn man durch Verbindung der positiven und negativen Elektroden die Entladung ermöglicht, wobei eben der Akkumulatorenstrom für eine äussere Arbeitsleistung verfügbar wird. Das Bleisuperoxyd wird reduziert und es bildet sich Blei und schwefelsaures Blei, während an der negativen Elektrode der Bleischwamm oxydiert und nebenbei gleichzeitig schwefelsaures Blei gebildet wird.

Der prinzipielle Unterschied der Elbs'schen und Liebenow'schen Theorie ist der, dass nach letzterer aus den entladenen Bleisuperoxydjonen direkt Bleisuperoxyd entsteht, was voraussetzt, dass Bleisuperoxydjonen in saurer Lösung existieren können; diese Existenz leugnet Elbs und nimmt deshalb die primäre Bildung von Bleibisulfat an, aus dem sich dann sekundär durch Hydrolyse Bleisuperoxyd bildet.

Die Theorie Liebenow's charakterisiert demnach den elektrolytischen Vorgang als einen umkehrbaren, reversiblen, ohne Verlust an Energie, während nach Elbs' Theorie der Vorgang irreversibel und mit Verlust an Energie verbunden sein würde. In neuerer Zeit haben sich Dolezalek, Nernst, Löb u. A. für die Liebenow'sche Anschauung ausgesprochen, während Le Blanc die Möglichkeit der Bildung von Bleisuperoxydjonen neben vierwertigen Bleijonen erörterte. Er nimmt an, dass letztere sich bei der Entladung in zweiwertige umwandeln, das sich auflösende Bleisuperoxyd die vierwertigen Bleijonen nachliefert, während bei der Ladung die zweiwertigen Bleijonen in vierwertige übergehen und Bleisuperoxyd bilden. Die Annahme, dass sich statt eines Vorganges im Akkumulator mehrere Vorgänge zusammen abspielen, dürfte sich als das richtige erweisen.

Nebenstehende Figur zeigt die gebräuchlichste Form eines Akkumulators. Die einzelnen Elektroden sind durch Glasröhren voneinander isoliert, das ganze System durch Bleifedern, welche die Elektroden gegen die Glasröhren drücken, gesichert. Kleinere Akkumulator-Zellen werden aus Glas, Hartgummi oder Celluloid, die grossen aus Holz, welches eine Bleiauskleidung erhält, hergestellt.

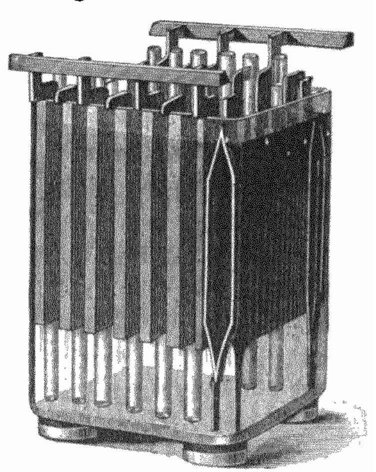


Fig. 38.

Die zur Füllung verwendete Schwefelsäure muss frei von Chlor, Salpetersäure und von Metallverunreinigungen sein, ihr spezifisches Gewicht soll 1,18 betragen; im geladenen Zustande des Akkumulators steigt das spez. Gewicht auf ca. 1,21.

Behandlung und Schaltung der Akkumulatoren. Der Akkumulator darf nie ungeladen stehen bleiben, weil sich in solchem Falle Kristalle von Bleisulfat auf den Elektroden bilden, die schwer

zu beseitigen sind; durch diese Kristallbildung bekommt der Akkumulator einen sehr hohen Widerstand. Ein Akkumulator muss, wenn er nicht in Tätigkeit tritt, aller 14 Tage neu geladen werden, da er sich in sich selbst allmählich entladet.

Die Säure muss in den Zellen so hoch stehen, dass die Elektroden ungefähr 5 mm bedeckt sind und da beim Verdunsten des Wassers und besonders durch das sog. Kochen des Akkumulators gegen Ende der Ladung, d. i. durch die entweichenden Gase von Sauerstoff und Wasserstoff Schwefelsäure mitgerissen wird, muss der abnehmende Flüssigkeitsstand durch Zugiessen von verdünnter Schwefelsäure von 1,05 spez. Gewicht, der sog. Nachfüllsäure auf das frühere Niveau gebracht werden.

Die positiven Elektroden erleiden durch die Bildung von Bleisuperoxyd und die darauf folgende Reduktion desselben leicht Volumenänderungen, sie verziehen sich und aktive Masse bröckelt ab; an den negativen Elektroden können sich Bleikristalle von ziemlicher Länge ansetzen und beide Vorkommnisse können Veranlassung zu Kurzschlüssen bieten. Es ist deshalb notwendig den Akkumulator einer öfteren Untersuchung zu unterziehen und die am Boden sich ansammelnde Masse, wie auch die Bleikristalle zu entfernen.

Das Laden einer Zelle muss stets mit einer höheren Spannung erfolgen, als die Spannung in der Zelle beträgt, andernfalls der Akkumulator die Ladedynamo umpolarisieren würde. Es ist deshalb nötig, die Dynamo erst dann auf den Akkumulator zu schalten, wenn jene einen genügend hochgespannten Strom liefert. Für eine einzelne Zelle beginnt man die Ladung mit einer Stromspannung von reichlich 2 Volt, da man die Zelle nicht weiter entladen soll, als bis ihre Spannung noch 1,8 Volt beträgt. Gegen Ende der Ladung muss die Spannung des Ladestromes 2,6 bis 2,7 Volt betragen; nach Unterbrechung des Ladestromes geht die Spannung an jeder Zelle auf ungefähr 2,25 Volt zurück.

Beim Entladen der Zelle beobachtet man nach dem Schliessen des Stromes ein rasches Herabgehen der Spannung auf 2 Volt; auf diesem Werte hält sie sich lange Zeit konstant, fällt dann langsam bis 1,8 Volt und von hier ab rapid. Der Eintritt des letztgenannten Vorganges muss unbedingt vermieden werden, eine weitere Stromentnahme beim Sinken der Spannung auf 1,8 Volt muss unterbleiben, weil andernfalls die Elektroden einer schnellen Zerstörung unterliegen.

Die einzelnen Akkumulator-Zellen können wie die Elemente je nach Erfordernis nebeneinander (parallel) oder hintereinander (in Serie) geschaltet werden.

Für die Zwecke der Erzeugung elektrolytischer Niederschläge kommen ausschliesslich Zellen von grosser Kapazität in Betracht, das sind Zellen, welche eine grosse Stromstärke eine gewisse Anzahl Stunden dauernd abgeben können. Dieser Wert: Stromstärke × Zeit wird bezeichnet als Amperstunden-Kapazität.

Wird für einen elektrolytischen Prozess eine Spannung von maximal 1,8 Volt erfordert, so genügt es, eine Zelle auf das Bad zu schalten, oder wenn deren Kapazität nicht genügend gross ist, mehrere solcher Zellen in Parallelschaltung. Erfordert dagegen ein Bad eine höhere Spannung, so wird man 2, bez. 3 Zellen hintereinander schalten und den etwaigen Überschuss an elektromotorischer Kraft durch einen Widerstand vernichten. Man kann die Zellen in Parallelschaltung laden und sie parallel entladen oder durch einen Umschalter auch in Serienschaltung entladen; umgekehrt können die Zellen in Serienschaltung geladen und in Parallelschaltung entladen werden, worüber noch im „Praktischen Teile" näheres angeführt werden wird.



IV. Praktischer Teil.

Anlage galvanischer Anstalten im allgemeinen.

Wenn sich auch keine für alle Fälle giltigen Regeln für die Anlage der Galvanisierwerkstätten aufstellen lassen, und zwar deshalb nicht, weil je nach Grösse und Umfang derselben, ferner nach der Natur der zu galvanisierenden Waren und der Art des galvanischen Prozesses selbst, sich Abänderungen nötig machen, so lassen sich doch bestimmte Grundsätze erkennen, denen bei jeder Anlage, sei es eine grosse Anlage ad hoc, oder nur eine kleinere Einrichtung, Rechnung getragen werden sollte. Da das Auge des Galvaniseurs zur Beurteilung der genügenden Entfettung, zur Erkenntnis der richtigen Farbentöne u. s. w. stark in Tätigkeit zu treten hat, so sollte man, wenn irgend möglich, nur solche Räume zu Galvanisierwerkstätten verwenden, welche

Genügendes Licht erhalten. In unserer langjährigen Praxis haben wir nur zu häufig mit Bedauern sehen müssen, dass zur Aufstellung der galvanischen Bäder jeder dunkle Winkel, der für andere Arbeiten absolut untauglich sich erwiesen hatte, für gut genug erachtet wurde. Glücklicherweise rächt sich eine solche unzweckmässige Aufstellung bald genug, und zwar sehr zum Schaden derjenigen, welche dem Galvanisierprozess die Rolle des Stiefkindes zuweisen wollten. Besonders geeignet ist für Galvanisierräume das Licht aus Norden, da Sonnenstrahlen durch die vielen Reflexe von den Metallwaren leicht störend werden können. Für grosse galvanische Anstalten sollte der Bäderraum neben Seitenlicht auch Oberlicht haben, das je nach der Lage durch Vorhänge gegen die eintretenden Sonnenstrahlen zu schützen ist.

Neben der genügenden Beleuchtung der Räume ist auch die öftere

Erneuerung der Luft derselben ins Auge zu fassen. Es ist häufig nicht zu vermeiden, dass die Operationen des Gelbbrennens, Beizens u. s. w. in demselben Raume, in dem sich die Bäder befinden, aus lokalen Gründen ausgeführt werden müssen. Besonders ungünstig sind in dieser Beziehung die kleineren, mit Batterien arbeitenden Galvanisierwerkstätten gestellt, in denen zu den übrigen Dämpfen sich noch die durch die Batterien erzeugten gesellen und die Atmosphäre zu einer für die Gesundheit nachteiligen machen. Man wähle daher Räume, in denen sich möglichst auf entgegengesetzten Seiten Fenster befinden, durch deren Öffnen sich jederzeit eine Erneuerung der Luft bewirken lässt, oder man stelle die Bäder und Batterien in Räume, in denen sich eine Esse befindet; durch Anbringung einer genügend grossen Öffnung in einer gut ziehenden Esse ziemlich nahe der Decke des Raumes wird sich in den meisten Fällen der Abzug schädlicher Dämpfe in befriedigender Weise bewerkstelligen lassen.

Der Verfasser empfiehlt allen mit Bunsen-Elementen arbeitenden Galvaniseuren die Elemente in einem dichtgefugten, mit Asphaltlack ausgestrichenen, verschliessbaren Schranke aufzustellen, dessen oberer Teil durch einen dichten Holzkanal mit der Esse oder der freien Luft in Verbindung steht. Auf diese Weise findet niemals eine Belästigung der Atmungsorgane durch die sich entwickelnden Stickstoffdioxyddämpfe statt.

Da die galvanischen Bäder unterhalb einer gewissen Temperatur schwerer, langsamer und unregelmässiger arbeiten, ist es nötig, dass für eine genügende

Erwärmung der Galvanisierräume Sorge getragen wird. Durchschnittlich soll die Temperatur der elektrolytischen Lösungen 18—20° C. betragen, bei der sie, mit Ausnahme der Bäder zur heissen Vergoldung, Verplatinierung u. s. w., am besten arbeiten; sie soll aber nicht unter 15° C. herabgehen, und zwar aus später zu erörternden Gründen. Grosse Galvanisierräume müssen daher möglichst so erwärmt werden können, dass die Temperatur der Bäder auch während der Nacht nicht unter das Minimum herabsinkt; andernfalls müssen Vorkehrungen getroffen werden, dass bei Beginn der Arbeit am Morgen die Normaltemperatur rasch hergestellt werden kann. Räume, die während des Tages mit Abdampf der Dampfmaschine geheizt werden, erwärmen die Bäder im Winter, der einzig hier in Betracht kommenden Jahreszeit, meistens derart,

dass die Temperatur der Bäder am Abend 18—20° C. beträgt; ist der Raum nicht zu freiliegend und durch solide Bedachung geschützt, so wird, zumal bei grossen Bädern, am anderen Morgen in den seltensten Fällen deren Temperatur unter 15° C. sein. Man kann zur grösseren Sicherheit die Heizröhren in die Nähe der Bäder legen; genügt auch dies nicht, um die Bäder vor zu grosser Abkühlung zu schützen, so ist es ratsam, im Galvanisierraume an geeignetem Platze eine vom Dampfkessel gespeiste Dampfleitung von geringem Querschnitte anzubringen und für einige Minuten Dampf durch eine in das Bad gesenkte Rohrschlange aus einem gegen die Lösung widerstandsfähigen Metall zu leiten. Wir konnten auf diese Weise Bäder von 1000 l, die infolge mehrtägiger Betriebsunterbrechung im Winter auf + 2° C. abgekühlt waren, in zehn Minuten auf + 20° C. erwärmen.

Bei kleineren Bädern wird man besser auf die Weise verfahren, dass man einen kleinen Teil derselben in geeigneten Gefässen über der Gaslampe oder auf dem Herde zum Kochen bringt und hierauf dem kalten Bade zufügt; zeigt nach der Vermischung die Lösung noch zu geringe Temperatur, so wird man diese Operation nochmals wiederholen.

Ein anderer wichtiger Faktor für Galvanisierräume ist die **Erneuerung der Spül- und Reinigungswässer.** Ohne Wasser ist eine galvanische Metallüberziehung überhaupt nicht denkbar; das Gelingen des galvanischen Prozesses hängt in erster Linie von der sorgfältigen Reinigung der zu galvanisierenden Metallwaren ab, und dazu gebraucht man Wasser, sogar viel Wasser, heisses und kaltes Wasser, wie wir bei der „Vorbereitung der Waren“ sehen werden. Grössere Galvanisieranstalten sollten daher Wasserzu- und abfluss, sei es durch Wasserleitung, sei es durch ein hochgelegenes Reservoir, besitzen; eine Zuleitung wenigstens sollte als Brause über dem Entfettungstische endigen. Bei kleineren Einrichtungen, wo sich eine besondere Wasserleitung nicht anbringen lässt, oder wenn deren Herstellung zu kostspielig sein würde, muss Sorge getragen werden, dass sich Wasser in der Nähe befindet, um die Reinigungswässer der verschiedenen Bütten wegschütten und erneuern zu können.

Fussboden. Das Spülen und der Transport der nassen Waren zu den Bädern und von denselben nach den Spülgefässen bringt es mit sich, dass sich am Boden der Galvanisierräume immer Feuchtigkeit ansammelt. Es ist daher bei Anlage auch auf die richtige Wahl des Bodenmateriales Bedacht zu nehmen. Das geeignetste Material für grosse Galvanisierräume ist der Asphalt,

da dieser in feuchtem Zustande weniger schlüpfrig ist als Cement; auch ein in Cement gebettetes Pflaster aus Mauer- oder Mosaiksteinen ist geeignet, hat aber den Nachteil, dass es sehr kältet. Vorteilhaft gibt man dem Asphaltbelag oder dem Pflaster eine geringe Neigung und bringt am tiefsten Punkte eine Sammelschleuse an, die auch zur Aufnahme der Spülwasser dient.

Die Holzdielung ist für Galvanisierräume, grosse wenigstens, nicht zu empfehlen, da die beständige Nässe der Schwammbildung und Korrosion des Holzes Vorschub leistet. Bei kleineren Einrichtungen, die in Räumen mit Holzdielen untergebracht werden müssen, kann man der Korrosion des Holzes entgegenwirken, wenn man die meist begangenen Wege, auf denen das Abtropfen stattfindet, mit Sand oder Sägespänen bestreut und diese öfters erneuert, oder dass man die dem Spülwasser oder dem Bade entnommenen Waren in einem kleinen Holzeimerchen oder ähnlichen Gefässe bis zur nächsten Arbeitsstation befördert. Wo es sich nicht um einen kontinuierlichen Galvanisierbetrieb, wie z. B. bei Gürtlern, Fabrikanten chirugischer Instrumente, die nur zeitweilig versilbern, vernickeln, verkupfern etc., handelt, können selbstredend die angegebenen Vorsichtsmassregeln unterbleiben.

Die Grösse des Galvanisierraumes ist so zu wählen, dass die nötigen Manipulationen bequem ausgeführt werden können. Wenn bei kleinen Einrichtungen in vielen Fällen ein Tisch von $1{,}0 \times 1{,}0$ m genügen muss und kann, so stellt der Grossbetrieb an die Grösse des Raumes andere Anforderungen. Es muss Platz da sein für die Batterien resp. Dynamomaschine, für die verschiedenen Bäder, zwischen denen immer ein Gang von wenigstens 50 cm zum Begehen bleiben muss, für den Entfettungstisch, Laugekessel, Heisswasserbehälter, Sägespänebehälter, Tische zum Anbinden der Waren, ev. Trockenschrank und Regale für die häufiger benötigten Reagentien. Da sich die erforderliche Grösse des Raumes ganz nach den Bedürfnissen der Anstalt, d. h. nach der Anzahl der verschiedenen galvanischen Prozesse, die in einem Galvanisierraume ausgeführt werden sollen, und nach der Grösse und Anzahl der täglich oder in einem bestimmten Zeitraume zu galvanisierenden Waren richtet, so lassen sich minimale Grössenverhältnisse nur nach genauer Kenntnis dieser Punkte angeben, und es ist nötig, bei Bestellung galvanischer Einrichtungen nähere Angaben über die beregten Punkte dem Lieferanten zu machen und möglichst eine kleine Skizze des vorhandenen disponiblen Raumes beizufügen.

Schleif- und Polierräume. Wir haben nun die günstigsten Bedingungen für einen Galvanisier- oder Bäderraum kennen gelernt; es müssen aber die zu galvanisierenden Waren ausser der chemischen Vorbereitung meistens auch eine mechanische durch Schleifen, Kratzen, Bürsten, Polieren etc. erfahren, und wir müssen, da grössere Anstalten mit Kraftbetrieb das Schleifen und Polieren gewöhnlich selbst ausführen, während kleinere Betriebe ohne Dampf-, Gas- oder Wasserkraft dies in den Schleif- und Polieranstalten ausführen lassen, sofern ihnen nicht schon die mechanisch fertige Ware zum Galvanisieren übergeben wird, einige Worte der Anlage von mechanischen Vorbereitungswerkstätten im allgemeinen widmen.

Auch für die Räume, in denen das Schleifen, Polieren u. s. w. vorgenommen wird, ist genügendes Licht erforderlich, da nur bei guter Beleuchtung der Schleifer erkennen kann, ob der Gegenstand völlig rein geschliffen und alle vom ersten groben Schliff herrührenden Striche (sogenannte Feuerrisse) entfernt sind.

Sehr vorteilhaft ist es überall da, wo Eisen oder andere harte Metalle mit Schmirgel geschliffen werden, das Polieren in einem getrennten Raume (zur Trennung genügt eine dichte Holzwand,) vorzunehmen, denn zumal beim Vorschleifen mit Schmirgel, welche Operation trocken, ohne Anwendung von Öl oder Talg ausgeführt wird, ist die Luft mit feinen Schmirgelkörnchen geschwängert, die, wenn sie sich auf die Polierscheiben oder die Poliermaterialien ablagern, beim Polieren weicher Metalle Veranlassung zu Risschen und Schlieren geben, die dem Aussehen der Waren schaden und nur mühsam wieder durch Polieren zu entfernen sind. Man wird daher im eigentlichen Schleifraume alle die Arbeiten ausführen, welche die Anwendung des Schmirgels oder grober Schleifpulver bedingen, ferner das Schleifen auf Steinen, das Kratzen von Eisenguss mittels grosser schnell rotierender Stahlkratzbürsten behufs Entfernung der unreinen Gusshaut. Das Kratzen der schon galvanisierten Waren findet natürlich nicht im Schleifraume, sondern im Galvanisierraume selbst, entweder am Entfettungstisch oder an einer hierzu besonders aufgestellten Bank, der Kratzmaschine, statt.

Im Polierraume befinden sich daher nur die eigentlichen Poliermaschinen, auf denen Filz-, Tuch-, Nessel-, Flanell- oder sonstige Polierscheiben aufgesteckt sind, welche, schnell rotierend, unter Anwendung zarter Polierpulver oder Polierkompositionen den Waren vor dem Galvanisieren den letzten Glanz erteilen, resp. auf denen die fertigen galvanisierten Waren auf Hochglanz bearbeitet

werden. Die Staubbildung in den Polierräumen wird gewöhnlich überschätzt, immerhin ist sie gross genug, um den Polierraum vom Galvanisierraume möglichst dicht abzuschliessen, da andernfalls der sich auf den Bädern absetzende Polierstaub zu verschiedenartigen störenden Erscheinungen Veranlassung sein kann. In Polierräumen, in denen viele Poliermaschinen beständig arbeiten oder grosse Blechflächen mit Wiener Kalk poliert werden, wie z. B. in den Nickelblechfabriken, macht sich die Staubkalamität, zumal bei niederen, schlecht ventilierten Räumen, oft recht unangenehm fühlbar für die Gesundheit der Polierer und ist in solchen Fällen die Aufstellung eines wirksamen Ventilators sehr zu befürworten. Ist dies unausführbar, so tut auch die Aufstellung von Holzrahmen mit Packleinewand bespannt, die häufig zu befeuchten ist, gegenüber den Polierscheiben gute Dienste; ein grosser Teil des Polierstaubes wird von dem feuchten Stoffe zurückgehalten.

Abstand zwischen Maschinen. Es ist darauf zu achten, dass zwischen den einzelnen Maschinen genügend Raum vorhanden ist, um zu verhindern, dass sich die Schleifer und Polierer beim Bearbeiten grösserer Metallteile gegenseitig belästigen; es muss ferner für das Vorhandensein von Tischen gesorgt sein, um die Waren aus den Händen legen zu können.

Zu beachten ist auch, dass für die verwendeten Schmirgelsorten möglichst räumlich voneinander getrennte Aufbewahrungsgefässe vorhanden sind, um ein Vermischen feinerer Schmirgelnummern mit gröberen zu vermeiden.

Die Transmission, welche die Antriebsriemenscheiben trägt, legt man für die Schleiferei und Polieranstalt zweckmässig einen Meter vom Boden entfernt, wenn man Schleifspindeln verwendet, die zur Umwechslung der Schleifscheiben das Abwerfen des Riemens erfordern; bei Schleifmaschinen, deren Schleifscheiben ausserhalb der Lager befindlich und deren Spindel mit Fest- und Los-Scheibe versehen sind, kann sich die Transmission an der Decke oder oben an der Wand befinden. Die Haupttransmission muss eine derartige Umdrehungsrichtung haben, dass die Riemen nach den Schleif- und Poliermaschinen nicht gekreuzt zu werden brauchen, was infolge des schnellen Ganges derselben eine starke Abnützung zur Folge haben würde. Die Transmission in Schleifereien und Poliereien sollte immer mit Friktionskuppelung versehen sein, um die Transmission vor dem Auflegen von Riemen still stellen zu können, ohne durch das Anhalten den übrigen Betrieb zu beeinflussen.

Die neueren elektrisch betriebenen Schleif- und Poliermaschinen, welche kurzweg Schleif- und Polier-Motore genannt werden, bieten gegenüber den mit Riemen angetriebenen Maschinen verschiedene grosse Vorzüge, welche in dem Abschnitte „Mechanische Behandlung“ näher erörtert werden sollen.

Galvanische Einrichtungen im besonderen.

Die eigentliche galvanische Einrichtung setzt sich aus folgenden Teilen zusammen: 1) den Stromerzeugern (Batterien dynamoelektrische Maschinen oder Akkumulatoren) mit Nebenapparaten, 2) der Stromleitung, 3) den Bädern, bestehend aus dem Behälter, der galvanischen Lösung, den Anoden und den Leitungsstangen (Waren- und Anodenstangen) mit ihren Verbindungsklemmen, 4) den Reinigungs-, Spül- und Trockenapparaten.

Bevor wir aber mit der Besprechung dieser einzelnen Teile einer galvanischen (elektrolytischen) Niederschlags-Einrichtung beginnen, müssen wir zunächst einen Abschnitt über die elektrischen Verhältnisse im Elektrolyten vorausschicken, da das hier Anzuführende für alle galvanischen Prozesse gilt und zum besseren Verständnisse der folgenden Abschnitte dienen wird.

Stromdichte. Für das Resultat des elektrolytischen Prozesses kommt in erster Linie als Erfordernis in Betracht, dass eine genügende Strommenge auf die zu galvanisierende Warenfläche einwirkt und zweitens, dass der Strom die zur Zersetzung des Bades erforderliche Spannung besitzt. Wir bezeichnen nun diejenige Strommenge, welche zur regelrechten Bildung des galvanischen Niederschlages auf 1 qdm = 10 × 10 cm (100 qcm) nötig ist, mit Stromdichte; bei den später zu beschreibenden galvanischen Prozessen findet sich die geeignete Stromdichte stets angegeben. Ist beispielsweise diese normale Stromdichte für ein Nickelbad 0,4 Amper pro qdm, die Spannung 2,5 Volt und es sei die grösste zu vernickelnde Warenfläche im Bade 50 cm × 20 cm = 1000 qcm oder 10 qdm, so wäre mindestens eine Stromstärke von 0,4 × 10 = 4 Amper erforderlich. Ein Bunsenelement, welches 4 Amper liefert, würde also genügen, wenn nicht die zur Zersetzung des Elektrolytes nötige Spannung 2,5 Volt betrüge; wie wir oben sahen, liefert ein Bunsenelement ca. 1,8 Volt, wir müssen daher zwei Elemente hintereinander schalten, um die höhere Spannung zu erzielen, es würde dann die Leistung der Batterie 4 Amper und 3,6 Volt betragen und

wir müssen den Überschuss der Spannung, der einem regelrecht sich vollziehenden Niederschlage hinderlich sein würde, durch den Stromschwächer, auch Stromregulator genannt, der später beschrieben werden wird, vernichten, falls wir nicht vorziehen, die Warenfläche im Bade zu vergrössern.

Für Versilberung beträgt die Stromdichte 0,25 Amper, das Silberbad erfordert bei geringem Überschusse von Cyankalium 1 Volt. Soll nun z. B. eine Warenfläche von 55 qdm, die 50 Stück grosser Speiselöffel ungefähr gleich ist, versilbert werden, so sind erforderlich $55 \times 0{,}25 = 13{,}75$ Amper und 1 Volt. Wir müssen daher drei Elemente à 5 Amper nebeneinander schalten, um 15 Amper Strommenge zu erhalten.

Die normale Stromdichte wird abgekürzt ND_{100} geschrieben; durch Multiplikation derselben mit der Anzahl Quadratdecimeter, welche die Warenfläche repräsentiert, findet man die für die betreffende Warenfläche erforderliche Stromstärke.

Wenn die Stromdichte, mit welcher niedergeschlagen wird, bekannt ist, so können wir die in einer bestimmten Zeit bewirkte Gewichtsmenge des Niederschlages leicht berechnen. Wir haben uns (Seite 52) mit dem elektrochemischen Äquivalente beschäftigt und festgestellt, dass dies diejenige Anzahl Coulomb ist, welche 1 Grammäquivalent Metall in der Sekunde abscheiden. Wenn durch 1 Coulomb, d. i. durch 1 Amper in einer Sekunde aus Kupferoxydsalzen 0,3290 mg Kupfer abgeschieden werden, so werden in der Amperstunde (3600 Sekunden) 1,184 gr Kupfer abgeschieden.

Für die Praxis bezeichnen wir die in 1 Amperstunde abgeschiedenen Mengen eines Metalles als elektrochemisches Äquivalent der Amperstunde und erhalten die mit einer bekannten Stromstärke in einer bestimmten Zeit abgeschiedenen Metallmengen durch Multiplikation des elektrochemischen Äquivalents mit der Stromstärke in Amper und der Stundenzahl.

Um die Zeit zu berechnen, in welcher man mit einer bekannten Stromstärke eine gewisse Gewichtsmenge erhalten wird, hat man letztere einfach durch das Gewicht des Amperstunden-Niederschlages $\times$ der Stromstärke zu dividieren.

Eine andere Aufgabe kann die sein, die Stromstärke zu berechnen, welche erforderlich ist, um in einer gewissen Zeit eine bestimmte Gewichtsmenge Niederschlag zu liefern; zu diesem Zwecke ist die Gewichtsmenge durch das Produkt aus Amperstunden-Niederschlag und Stundenzahl zu dividieren.

Wir wollen diese Berechnungen zunächst ohne Rücksicht auf die Stromausbeute an 2 Beispielen verdeutlichen. Angenommen, es soll die Zeit bestimmt werden, welche ein Quadratdecimeter Warenfläche im Nickelbade zu verweilen hat, um einen $^1/_{10}$ mm starken Niederschlag bei einer Stromdichte von 0,4 Amper zu erhalten. Man berechnet zuerst das Gewicht des Niederschlages durch Multiplikation der Oberfläche in Quadratmillimetern mit der Stärke und dem spezifischen Gewichte. Ein Quadratdecimeter ist gleich 10000 qmm, diese multipliziert mit $^1/_{10}$ mm, ergibt als Produkt 1000, welches mit dem spezifischen Gewichte des Nickels 8,6 multipliziert 8600 mg = 8,6 g ergibt. Es repräsentiert also ein Niederschlag von $^1/_{10}$ mg Stärke auf der Fläche von 1 qdm das Gewicht von 8,6 g. Da nun für den Quadratdecimeter regelrechten Niederschlag, eine Stromdichte von 0,4 Amper erforderlich sein soll, nach der Tabelle auf Seite 53 1 Amper in 1 Stunde 1,1094 g Nickel niederschlägt, so schlägt 0,4 Amper 0,4437 g Nickel in der Stunde nieder; um 8,6 g niederzuschlagen werden also etwa $19^3/_4$ Stunden erforderlich sein.

Um die Zeit berechnen zu können, welche 1, 2 oder mehrere Dutzend Bestecke, die einen Silberniederschlag von bestimmtem Gewichte im Silberbade erhalten sollen, in diesem verweilen müssen, wenn man die Stromdichte, bei welcher niedergeschlagen wird, kennt, verfährt man folgendermassen: Nehmen wir an, dass auf 1 Dutzend Löffel 50 g Silber niedergeschlagen werden sollen, und die geeignetste Stromdichte 0,2 Amper per Quadratdecimeter sei; die Oberfläche eines Speiselöffels repräsentiere 1,10 qdm, so ist die Oberfläche von 1 Dutzend gleich grosser Löffel 13,2 qdm. Diese brauchen also 13,2 × 0,2 Amper = 2,64 Amper; da nun 1 Amper in einer Stunde 4,025 g Silber niederschlägt, so schlagen 2,64 Amper in der Stunde 10,62 g Silber nieder und man wird das Dutzend Löffel bei diesem Strome circa $4^3/_4$ Stunden im Silberbade lassen, um 50 g Silber auf diese Fläche abzulagern.

Die erhaltenen Zahlen sind aber nur dann richtig oder annähernd richtig, wenn die Stromausbeute 100% oder annähernd diesen Wert beträgt, wie es bei den sauren Kupferbädern, den Silberbädern, Goldbädern, Zink- und Zinnbädern der Fall ist; bei geringeren Stromausbeuten, wie solche die cyankalischen Kupfer- und Messingbäder, die Nickelbäder liefern, ist eine entsprechende Korrektur vorzunehmen.

Die Stromausbeute eines Bades ermittelt man am besten auf folgende Weise: Auf eine genau gewogene Platte (Blech) aus

Metall schlägt man mehrere Stunden mit der normalen Stromdichte nieder und notiert die genaue Niederschlagszeit und die durch ein eingeschaltetes Präzisions-Amperemeter, bez. ein Voltameter gemessene Strommenge. Man spült die Platte mit Wasser, dann mit Alkohol und Äther ab, trocknet gut und wiegt, wodurch sich nach Abzug des früheren Gewichts der Platte das Gewicht des Niederschlages ergibt. Aus der Tabelle der elektrochemischen Äquivalente (Seite 53) berechnet man nun, wieviel die angewandte Stromstärke in der verbrauchten Zeit Metall niedergeschlagen haben sollte, was der theoretischen Stromausbeute entsprechen würde. Multipliziert man das gefundene Gewicht des Niederschlages mit 100 und dividiert mit dem berechneten Gewichte der theoretischen Stromausbeute, so erhält man die praktische Stromausbeute in Prozenten.

Angenommen, die Platte wiege 12,00 gr; nachdem 3 Stunden lang mit 1,5 Amper Nickel darauf niedergeschlagen worden, ist nach dem Abspülen und Trocknen das Gewicht zu 16,45 gr ermittelt worden, was einer Nickelabscheidung von 16,45 — 12,00 = 4,45 gr entspricht. Theoretisch sollten 1,5 Amper in 3 Stunden (1,1094 × 1,5 × 3) 4,923 g Nickel abscheiden; es ergibt sich demnach die praktisch erzielte Stromausbeute zu

$$4{,}923 : 4{,}45 = 100 : x$$
$$x = 90{,}4\ \%$$

Bei der Berechnung der Gewichtsmenge würde das erhaltene Produkt aus elektrochemischem Äquivalent × Stromstärke × Stundenzahl mit dem Bruche $\frac{\text{Stromausbeute i/\%}}{100}$ zu multiplizieren sein; bei der Zeitberechnung wäre das oben erhaltene Resultat mit dem Bruche $\frac{100}{\text{Stromausbeute i/\%}}$ zu multiplizieren und für die Berechnung der Stromstärke ist gleicherweise der Quotient mit dem Bruche $\frac{100}{\text{Stromausbeute i \%}}$ zu multiplizieren.

Stromspannung im Bade. Wir sahen bereits früher, dass zur dauernden Zersetzung eines Elektrolyten eine elektromotorische Kraft erforderlich ist, welche gross genug sein muss, um den Widerstand des Elektrolyten, wie auch den dem Hauptstrome entgegenfliessenden Polarisationsstrom zu überwinden.

Der Widerstand des Elektrolyten wird gefunden, wenn man dessen spezifischen Widerstand, d. i. der Widerstand eines Flüssigkeitswürfels von 1 dm Seitenlänge mit der Elektroden-

entfernung in Decimetern multipliziert und durch die in Quadratdecimetern ausgedrückte Warenfläche dividiert, also

$$\text{Widerstand des Elektrolyten} = \frac{\text{Spezif. Widerstand} \times \text{dm Elektrodenentfernung}}{\text{dm Warenfläche.}}$$

Nach Seite 21 ist die Spannung, welche erforderlich ist, um eine gewisse Stromstärke durch einen Leiter zu schicken, dem Produkte aus Stromstärke und Widerstand gleich; zur Berechnung dieser Spannung haben wir demnach den oben gefundenen Widerstand des Elektrolyten, also des Bades, mit der Stromdichte zu multiplizieren.

Zum besseren Verständnisse sei ein Beispiel angeführt und zwar sei die Aufgabe gestellt, in einem sauren Kupferbade eine Warenfläche von 100 qdm zu verkupfern.

Der spezifische Widerstand des sauren Kupferbades von gegebener Zusammensetzung sei 0,92 Ohm, die Elektrodenentfernung 1,2 dm, die normale Stromdichte 1,25 Amper. Die erforderliche Stromstärke J findet man, wenn man die Normaldichte mit der Warenfläche in Quadratdecimetern multipliziert, also

$$J = 100 \times 1{,}25 = 125 \text{ Amper;}$$

Der Widerstand W des Elektrolyten wird nach dem Vorausgeschickten erhalten durch Multiplikation des spezifischen Widerstandes mit der Elektrodenentfernung in Decimetern und Division des Produktes durch die Warenfläche in Quadratdecimetern:

$$W = \frac{0{,}92 \times 1{,}2}{100} = 0{,}01104 \text{ Ohm.}$$

Es berechnet sich hieraus die elektromotorische Kraft E, die erforderlich ist um die Stromstärke J durch das Bad zu senden

$$E = J \times W = 125 \times 0{,}01104 = 1{,}38 \text{ Volt.}$$

Dies gilt nur für die Normaltemperatur von 18° C. Wäre die elektromotorische Kraft zu berechnen, welche bei einer höheren Temperatur erforderlich ist, um die Stromstärke 125 Amper durch das Bad zu senden, so hat man auf den Temperaturkoëffizienten und die auf Seite 24 für denselben angegebenen Formeln zurückzugreifen, wodurch sich die Gleichung, wenn der Temperaturkoëffizient 0,0113, die Temperatur des Bades 24° C ist, folgendermassen gestaltet:

$$\text{Spez. Widerstand} = 0{,}92\ (1 - 0{,}0113 \times 6) = 0{,}858 \text{ Ohm.}$$

Es ist also der Temperaturkoëffizient 0,0113 mit der Anzahl Celsiusgrade, um welche das Bad wärmer als 18° C ist zu multiplizieren, das Produkt von 1 zu subtrahieren und der Rest mit

dem spezifischen Widerstande bei 18° C: 0,92 Ohm zu multiplizieren. Wir sehen, dass der bei 18° C 0,92 Ohm betragende spezifische Widerstand (Sp. W.) bei 24° C nur noch 0,858 Ohm beträgt, der Widerstand *W* des 24° C warmen Elektrolyten berechnet sich darnach zu

$$W = \frac{0{,}858 \times 1{,}2}{100} = 0{,}0103 \text{ Ohm}$$

und die elektromotorische Kraft *E*, welche 125 *A*mper durch den Widerstand von 0,0103 Ohm hindurch zu treiben vermag, zu:

$$E = J \times W = 125 \times 0{,}0103 = 1{,}287 \text{ Volt.}$$

Ist der Elektrolyt um 6° C kälter als 18° C, so ändert sich die Formel derart, dass der Temperaturkoëffizient 0,0113 mit 6 zu multiplizieren und das Produkt zu 1 hinzu zu addieren und die Summe mit dem spezifischen Widerstande zu multiplizieren ist. Dies ergibt:

$$\text{Sp. W.} = 0{,}92\,(1 + 0{,}0113 \times 6) = 0{,}9824 \text{ Ohm;}$$

der Widerstand des Bades ist dann:

$$W = \frac{0{,}9824 \times 1{,}2}{100} = 0{,}01178 \text{ Ohm,}$$

die erforderliche elektromotorische Kraft demnach:

$$E = J \times W = 125 \times 0{,}01178 = 1{,}472 \text{ Volt.}$$

Elektromotorische Gegenkraft der Polarisation. Ausser diesem Widerstande des Elektrolyten kommt nun noch die elektromotorische Gegenkraft des Polarisationsstromes in Betracht. Die Ursache der Polarisation haben wir bereits auf Seite 57 erörtert; teils wird die Polarisation hervorgerufen durch Bildung von Gasketten bei der Elektrolyse mit unlöslichen Elektroden, speziell Anoden, teils durch Konzentrationsänderungen in der Nähe der Elektroden, oder durch Oxydations-, bez. Reduktionsvorgänge im Elektrolyten. In den meisten Fällen der für uns in Betracht kommenden Elektrolysen werden sowohl die an den Kathoden infolge der Metallabscheidung entstehenden Verdünnungen gegen die in der Nähe der Anoden befindlichen, durch Auflösen des Anodenmetalls entstandenen stärker konzentrierten Flüssigkeitsschichten einen Polarisationsstrom senden, zu dem sich der aus der Berührung von Flüssigkeiten mit Salzen niederer Oxydation gegen Flüssigkeiten mit Salzen einer höheren Oxydstufe bildende Gegenstrom hinzugesellt. Die Grösse der Polarisation wird wesentlich beeinflusst durch die Natur der Metalle, aus denen die Elektroden bestehen; je elektro-

positiver das Kathodenmetall und je elektronegativer das Anodenmetall ist, desto grösser ist die elektromotorische Kraft des Polarisationsstromes, der von der positiveren Kathode zur negativen Anode fliesst, dem Hauptstrome, der bei der Anode eintritt und bei der Kathode austritt, also entgegengesetzt gerichtet ist. Dadurch erklärt es sich, dass beim Vernickeln von Eisen eine geringere Stromspannung erforderlich ist als beim Vernickeln von Zink; das Eisen ist nur in geringem Grade positiver als das Nickelmetall der Anode, daher auch nur eine geringere elektromotorische Gegenkraft auftritt. Zink dagegen ist weit positiver als Eisen, infolgedessen die elektromotorische Kraft des Polarisationsstromes wesentlich stärker ist.

Die Bestimmung dieser elektromotorischen Gegenkraft erfolgt am einfachsten durch das Experiment. Schaltet man an das Bad einen Spannungsmesser (siehe später), welcher einen grossen Widerstand besitzt und unterbricht plötzlich mittels eines Ausschalters den Hauptstrom, der in das Bad geleitet wurde, so geht die Nadel des Spannungsmessers nicht sofort auf die Nullstellung zurück, sondern verharrt einige Zeit auf einer Stellung über Null, worauf sie allmählich zum Nullpunkte zurückkehrt. Die durch die Nadel für die kurze Zeit nach der Stromunterbrechung angezeigte Spannung gibt die elektromotorische Kraft des Polarisationsstromes an.

Die elektromotorische Gegenkraft wird beeinflusst von der Grösse der Stromdichte und wächst und fällt mit dieser. Ist die Grösse der Gegenkraft experimentell wie eben beschrieben bestimmt, so setzt sich die für den elektrolytischen Prozess erforderliche elektromotorische Kraft des Hauptstromes zusammen aus der durch Multiplikation der Stromstärke mit dem Widerstande des Elektrolyten berechneten Spannung plus der durch das Experiment gefundenen elektromotorischen Gegenkraft der Polarisation.

Von der Ansicht ausgehend, dass die elektrischen Stromlinien einer ähnlichen Streuung unterliegen wie die magnetischen Kraftlinien, ist von Pfanhauser die Grösse dieser Streuung der Stromlinien für die Berechnung des Widerstandes des Elektrolyten in Betracht gezogen worden. Findet eine solche Streuung statt, so werden die Stromlinien nicht sämtlich auf dem kürzesten Wege von der Anode zur Kathode wandern, sondern sie werden grössere oder kleinere Kurven beschreiben; dadurch wird der Flüssigkeitsquerschnitt, welcher an der Stromleitung teilnimmt, grösser, als wenn der Strom ohne jede Abschweifung zwischen den Elektroden übertreten würde und es wird folglich der Widerstand des Elektrolyten kleiner. Am ge-

ringsten wurde die Streuung gefunden, wenn die Elektroden gleich gross sind, und sie nahm zu mit der grösseren Entfernung der Elektroden voneinander. Bei den normal verlaufenden galvanischen Prozessen wird man die durch eine Stromlinienstreuung bewirkte Verkleinerung des Badwiderstandes praktisch vernachlässigen können und wird derselben nur insoweit später gedacht werden, als aus dieser Streuung verschiedene, beim Galvanisieren auftretende Erscheinungen erklärt worden sind.

Wir wenden uns nun zur Besprechung der galvanischen Einrichtungen mit den verschiedenen Stromerzeugern und zwar sollen zuerst die Einrichtungen mit Elementen erläutert werden.

Wir werden in diesem Abschnitte alle diejenigen Gesetze und Regeln aufführen müssen, welche auch Geltung für die Einrichtungen mit anderen Stromerzeugern haben und bitten daher diesen Abschnitt gründlich zu studieren, da eine Wiederholung in späteren Abschnitten nicht möglich ist.

A. Einrichtungen mit Elementen.

Schaltung der Elemente. Ehe es möglich war, die normale Stromstärke für eine gewisse Warenfläche zu berechnen, weil die als Stromdichte bezeichnete Grösse nicht bekannt war, geschah die Zuleitung der für die galvanischen Prozesse erforderlichen Strommenge rein empirisch. Man ging von der wirksamen Zinkfläche der Elemente aus und es galt der Satz, dass bei Bädern von mittlerem Widerstande sich dann meistens ein guter Niederschlag vollzieht, wenn die wirksame Zinkfläche der Elemente ebenso gross ist, wie die Warenfläche, welche galvanisiert werden soll, und ebenso gross ist, wie die Anodenfläche. Die erforderliche Spannung erhielt man durch Hintereinanderschalten einer grösseren oder geringeren Anzahl Elemente. Nehmen wir ein Nickelbad an, das zur Zersetzung eine elektromotorische Kraft von 2,5 Volt erfordert, so werden wir, da nach Seite 68 ein Bunsenelement eine Spannung von 1,88 Volt entwickelt, mit einem einzigen solchen Elemente das Nickel nicht zur Abscheidung bringen können, sondern wir müssen zwei Elemente auf Spannung hintereinander schalten, wodurch wir, den Leitungswiderstand der Drähte ausser acht lassend, eine Spannung von $2 \times 1{,}88 = 3{,}76$ Volt erhalten, die nun ihrerseits die Zersetzung der Lösung bewirken kann.

Denken wir uns dagegen ein Silberbad, welches nur 1 Volt zur Zersetzung erfordert, so werden wir nicht zwei Elemente hintereinander schalten, weil die elektromotorische Kraft eines einzelnen Elementes zur Silberabscheidung vollständ ig genügend ist.

Wir haben nun aber auf Seite 77 ersehen, dass durch die Hintereinanderschaltung (Schaltung auf Spannung) wohl die elektromotorische Kraft der Batterie erhöht wird, dass aber die Strommenge nicht vergrössert wird, sondern dass wir, um dies zu erreichen, die Elemente nebeneinander (auf Quantum) schalten müssen. Es ist daher in einer Gruppe von z. B. drei hintereinander geschalteten Elementen immer nur eine einzige Zinkfläche der Elemente in Bezug auf Quantität des Stromes als die wirksame zu betrachten. Je grösser nun die gleichzeitig im Bade hängende Warenfläche ist, desto mehr solcher wirksamer Zinkflächen der Elementegruppen müssen in Tätigkeit treten, und wenn man für Bäder von mittelgrossem Widerstande die Regel aufstellen kann, dass die wirksamen Zinkflächen mindestens so gross sein müssen, als die Warenfläche, vorausgesetzt, dass auch die Anodenfläche der letzteren wenigstens gleich ist, so ergibt sich für ein Bad die ungefähr erforderliche Anzahl Elemente und deren Schaltung leicht von selbst.

Betrachten wir ein Nickelbad von mittlerem Widerstande welches, wie oben erwähnt, eine Spannung von 2,5 Volt erfordern soll, zu dessen Zersetzung also zwei Elemente hintereinander geschaltet werden mussten, und nehmen an, dass die Zinkfläche des Bunsenelementes 500 qcm betrage, so wird auch die wirksame Zinkfläche der beiden hintereinander geschalteten Elemente nur 500 qcm sein; mit diesen zwei Elementen wird sich daher bequem ein Messingblech von 20×25 cm $= 500$ qcm einseitig oder ein Blech von $10 \times 25 = 250$ qcm doppelseitig vernickeln lassen. Setzen wir nun den Fall, dass die zu vernickelnde Warenfläche doppelt so gross wäre, so würden die zwei Elemente nicht ausreichen, und wir hätten eine zweite Gruppe von zwei hintereinander geschalteten Elementen mit der ersten Gruppe parallel auf Stromquantum nach Fig. 21. (Seite 79), oder wie es perspektivisch Fig. 39 zeigt, zu verbinden. Eine dreifache Warenfläche würde drei Gruppen zu zwei Elementen erfordern u. s. f.

Wir gehen bei dieser Darlegung von der Voraussetzung aus, dass es sich um eine solide, starke Galvanisierung handelt; ist dies nicht der Fall, sollen die Waren nur leicht und schnell mit einem Metallüberzug auf galvanischem Wege versehen werden,

so wird man anders verfahren. Im vorher besprochenen Falle ist im Verhältnis zum Widerstande des Bades nur ein geringerer Überschuss von elektromotorischer Kraft vorhanden, die Ausscheidung erfolgt daher langsam und gleichmässig, ohne heftige Gasentwickelung an den Waren und trägt der so geleitete Prozess die Gewähr in sich, dass sich der Niederschlag homogen und dicht bildet, weil der Niederschlag keinen oder nur geringe Mengen Wasserstoff aufnimmt, und weil die Stärke des Niederschlages in den meisten Fällen bis zu der Stärke getrieben werden kann, die sich für die Widerstandsfähigkeit der galvanischen Niederschläge als notwendig erwiesen hat.

Will man aber schnell galvanisieren, ohne auf grosse Solidität und Stärke des Niederschlages Rücksicht nehmen zu müssen, so muss man die Elemente derart schalten, dass die elektromotorische Kraft gegenüber dem Widerstande des Bades eine hohe wird,

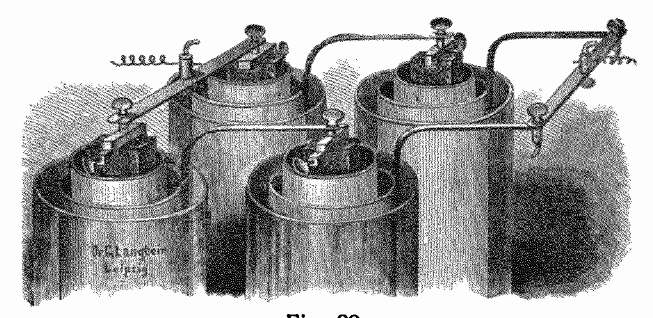


Fig. 39.

sodass der Strom den Widerstand leicht überwindet. Dies erreicht man, wenn drei, vier oder mehr Elemente hintereinander geschaltet werden, wie es das Schema Fig. 19 (Seite 78) veranschaulicht. Es sei aber ganz besonders darauf hingewiesen, dass derartige, bei grossem Überschusse von elektromotorischer Kraft erzeugte Niederschläge weder dicht noch homogen sein können und zwar deshalb nicht, weil die Niederschläge nach allgemeiner Annahme relativ grosse Mengen Wasserstoffgas verdichten und zurückhalten, welche Eigenschaft man mit Occlusion zu bezeichnen pflegt.

Stromregulierung. In den seltensten Fällen wird ein Bad oder mehrere Bäder immer mit derselben Warenfläche beschickt werden können, es werden im Gegenteil je nach dem Geschäftsgange und je nach Fertigstellung der Waren beim Schleifen, Polieren, Entfetten bald grössere, bald kleinere Warenflächen im Bade hängen. Wenn wir nun eine Batterie zusammengestellt haben, die zum

regelrechten Niederschlage auf eine Fläche von z. B. 0,5 qm geeignet ist, und wir bringen nach der Entleerung des Bades als nächste Beschickung nur eine halb so grosse Warenfläche ins Bad, so ergibt sich, dass der Strom der Batterie für diese verminderte Fläche zu stark ist und es liegt die Gefahr nahe, dass der Niederschlag sich nicht homogen, nicht dicht, sondern mit krystallinischer Struktur bildet, was in den meisten Fällen eine geringere Haftbarkeit, wenn nicht gar absolute Untauglichkeit zur Folge haben würde. Bei genügender Aufmerksamkeit könnte man zwar durch schnelleres Entfernen der Waren aus dem Bade dem totalen Verderben derselben vorbeugen; allein es ist dies ein Tappen im Dunkeln, entweder nimmt man die Waren zu früh aus dem Bade, ehe sie genügend stark galvanisiert sind, oder zu spät, und dann zeigt der Niederschlag schon die Folgen des zu kräftigen Stromes.

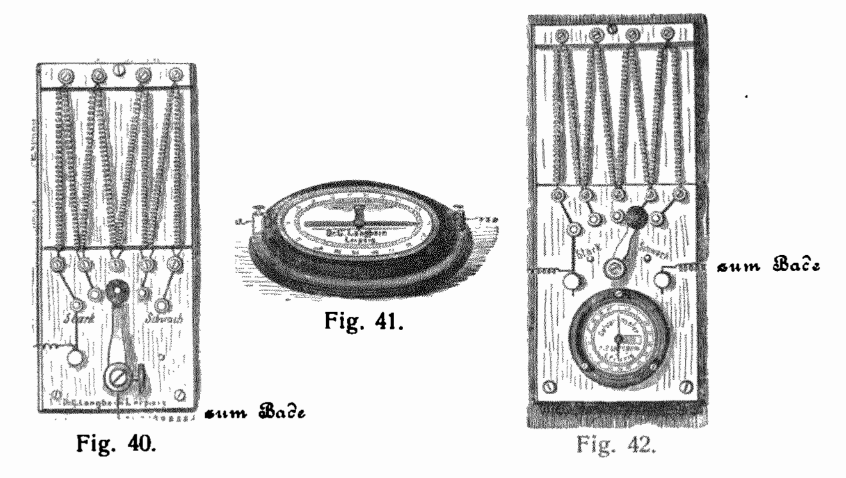
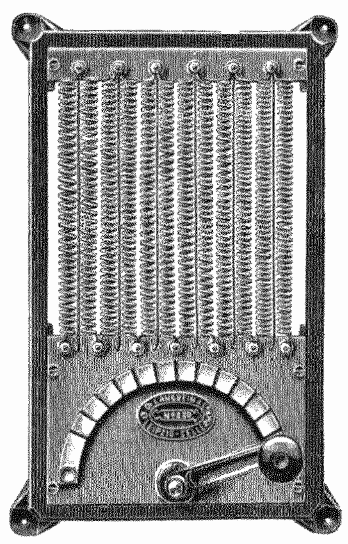


Fig. 40. Fig. 41. Fig. 42.

Man hat daher ein Instrument konstruiert, den sogenannten Stromschwächer, Stromregulator oder Rheostat, welcher die Stromstärke einer Batterie zu reduzieren gestattet, ohne Elemente ausschalten zu müssen. Es ist klar, dass wir den zu kräftigen Strom einer Batterie abschwächen können, wenn wir die Anzahl Elemente, die die Batterie bilden, verringern, ebenso wenn wir die Anodenflächen verkleinern, weil dadurch der äussere Widerstand wächst. Es ist dieses ewige Zu- und Wegschalten von Elementen nicht nur eine zeitraubende, sondern auch unangenehme Arbeit und man bedient sich besser eines Stromregulators, bei dem eine Kurbeldrehung zur Erreichung des gewünschten Zweckes genügt. Das Instrument ist in Fig. 40 und 42 abgebildet und es beruht seine Wirkung auf

folgendem. Wie S. 79 gezeigt worden, findet das Maximum der Leistung einer Batterie dann statt, wenn der äussere Widerstand dem inneren Widerstande der Batterie gleich ist. Vermehrt man den äusseren Widerstand, so verringert man auch die Leistung, es wird also ein Strom von geringerer Stärke ins Bad gehen, wenn wir Widerstände in die Stromleitung einschalten. Je länger und je dünner der Leitungsdraht ist und je weniger er Leitungsvermögen besitzt, desto grösseren Widerstand setzt er nach dem Ohm'schen Gesetze dem Strom entgegen. Der Stromregulator besteht deshalb aus Metallspiralen, die die Stromleitung einmal verlängern, durch ge-



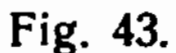


Fig. 43.

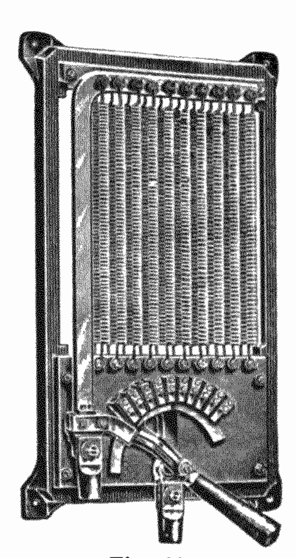


Fig. 44.

ringen Querschnitt verengern und durch die Natur des Metalldrahtes Widerstand hervorbringend wirken. Man wählt daher für geringe Abschwächungen Kupferspiralen verschiedener Querschnitte, lässt dann Messing- und schliesslich Neusilberspiralen folgen, die einen 11 mal grösseren Widerstand besitzen als Kupferspiralen gleicher Länge und gleichen Querschnittes. Die Metallspiralen sind auf einem Holzrahmen, bei Regulatoren für grössere Stromstärken auf Schieferplatten, welche sich in einem eisernen Rahmen befinden, befestigt. Die Einschaltung und Ausschaltung von Spiralen wird durch eine drehbare Kurbel bewirkt.

In Fig. 40 geht der Zuleitungsdraht, der von der Batterie kommt, an die linksseitige Schraube des Regulators, die mit dem ersten

Kontaktknopfe links durch starken Kupferdraht verbunden ist; stellt man daher die Metallkurbel auf den äussersten linken Knopf, so passiert der Strom ohne jede Abschwächung die Kurbel und fliesst durch den in der Kurbelschraube festgeklemmten Leitungsdraht ab. Rückt man nun die Kurbel auf den nächsten Kontaktknopf nach

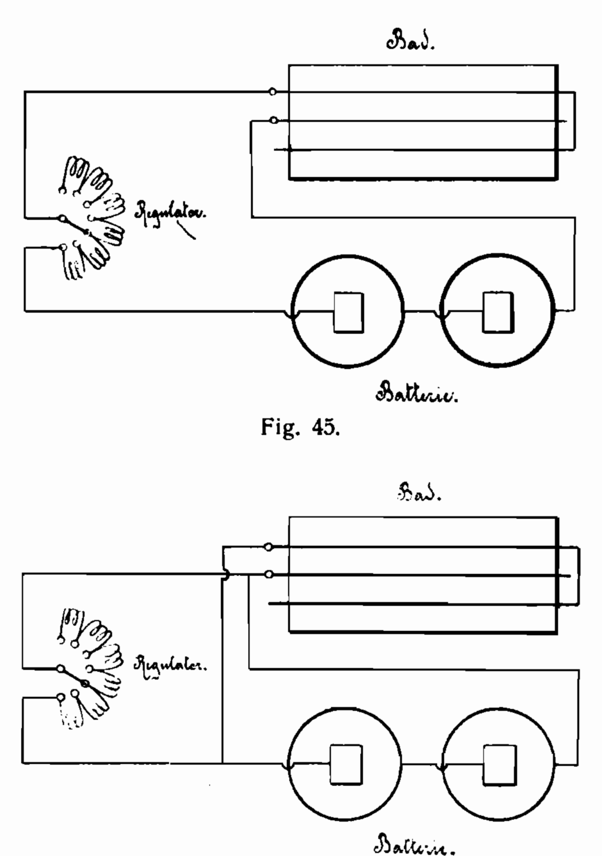


Fig. 45.

Fig. 46.

rechts, so sind dadurch zwei Kupferspiralen in die Leitung eingeschaltet, bei weiterer Drehung der Kurbel auf den nächsten Knopf sind vier Spiralen eingeschaltet u. s. f., und man hat es durch die Wahl des Querschnittes der Spiralen, ihrer Länge und des Metalles, aus dem sie hergestellt sind, in der Hand, die Schwächung weiter oder weniger weit zu treiben.

Wenn grosse Stromstärken durch den Regulator fliessen müssen, so ist es vorteilhafter, die Spiralen nicht *hintereinander* zu schalten,

wie dies in den Fig. 40, 42, 43 dargestellt ist, sondern sie parallel zu schalten; Fig. 44 zeigt eine solche Parallelschaltung der Widerstandsspiralen, bei welcher durch den Kurbelschleifkontakt alle Spiralen in den Stromkreis eingeschaltet und dann der Reihe nach einzeln ausgeschaltet werden können.

Die Einschaltung der Stromregulatoren in den Stromkreis selbst, kann auf zweierlei Weise erfolgen. Soll der Regulator die Stromspannung an dem Bade konstant auf einer gewissen Höhe halten, so wird er in Serie geschaltet; es fliesst in diesem Falle dieselbe Stromstärke durch den Widerstand, welche am Bade verbraucht wird. Diese Serien- oder Hintereinanderschaltung des Regulators im Stromkreise ist in Fig. 45 schematisch dargestellt.

Bei der anderen Art der Einschaltung des Widerstands liegt derselbe im Nebenschluss zum Stromkreise, Fig. 46, er ist zu diesem parallel geschaltet. Nach dem Kirchhoff'schen Gesetze ist bei einer Stromverzweigung die Summe der Stromstärken in den einzelnen Zweigen ebenso gross wie die Stromstärke vor oder nach der Abzweigung und die Stromstärken in den einzelnen Zweigen sind umgekehrt proportional den Widerständen der einzelnen Zweige.

Im vorliegenden Falle stellt die Einschaltung des Regulators (Fig. 46) eine solche Abzweigung des Stromes dar; je grösser der Widerstand des Regulators ist, desto geringer wird die Stromstärke sein, die durch denselben fliesst, anderseits wird ein grösserer Widerstand im Hauptstromkreise, also hier im Bade veranlassen, dass ein Teil der Stromstärke durch den Regulator fliesst und hier vernichtet wird.

Diese Parallelschaltung des Stromregulators oder Widerstandes mit dem Bade wird angewendet um Differenzen in der Betriebsspannung in Serie geschalteter Bäder, welche durch ungleich grosse Elektrodenflächen oder durch Änderungen der Widerstände der Elektrolyte auftreten, zu beseitigen.

Stromanzeiger. Um die Änderung der Stromverhältnisse, welche der Regulator in einem Stromkreise bewirkt, kontrollieren zu können, schaltet man hinter demselben ein Galvanometer, richtiger als Galvanoskop bezeichnet, ein. Dasselbe besteht aus einer auf einem Stifte schwingenden Magnetnadel, unter welcher der Strom durch einen Kupferstreifen oder bei schwachen Strömen durch mehrere Drahtwindungen geleitet wird. Der elektrische Strom lenkt die Magnetnadel aus ihrer Nordpolstellung ab und zwar desto mehr, je stärker er ist; der grössere oder geringere Nadelausschlag gibt

also für vergleichende Bestimmungen ein Mass für die Stromstärke der Batterie. Bei schwachem Strome, wie er z. B. von zwei Elementen geliefert wird, bedient man sich vorteilhaft eines Horizontalgalvanometers (Fig. 41); man schraubt dasselbe auf einem Tische in solcher Stellung mittels einiger Messingschrauben fest, dass die Nadel in der Nordstellung, die sie einnimmt, auf 0° der unter ihr befindlichen Skala zeigt, wenn kein Strom durch das Galvanometer geht. Gegenstände aus Eisen oder Stahl müssen natürlich vom Instrumente entfernt gehalten werden. Für stärkere Ströme kombiniert man besser ein Vertikalgalvanometer mit dem Stromregulator und befestigt es auf demselben Rahmen, wie es Fig. 42 darstellt. Bei diesem steht die Kurbelschraube des Regulators in leitender Verbindung mit dem einen Ende des Kupferstreifens des Vertikalgalvanometers, während das andere Ende mit der rechtsseitigen Schraube des Regulators, in welche der nach dem Bade führende Draht festgeklemmt wird, verbunden ist. Stromregulator und Galvanometer werden in nur eine Leitung, entweder in die Anoden- oder in die Warenleitung eingeschaltet; man durchschneidet einfach eine dieser Leitungen, klemmt das mit der Batterie in Verbindung befindliche Ende in die Klemmschraube derjenigen Seite des Regulators, welche mit „stark" bezeichnet ist, während man das andere mit dem Bade in Verbindung stehende Drahtende in die Klemmschraube der entgegengesetzten, mit „schwach" bezeichneten Seite festspannt. Die Fig. 47 und 48 verdeutlichen das hier Angeführte derart, dass ein Missverständnis ausgeschlossen ist.

Der Vorteil, den der Stromregulator oder Stromschwächer gewährt, ist bereits gekennzeichnet worden, wir haben nur noch einige Worte über die Anzeigen, die das Galvanoskop uns macht, hinzuzufügen. Da der grössere Nadelausschlag bedingt wird durch die grössere Stromstärke einerseits und den geringeren Widerstand des äusseren Schliessungsbogens (Leitung, Bad und Anoden) anderseits, so ist es erklärlich, dass ein Bad mit geringerem Widerstande, wenn auf dasselbe die gleiche Batterie arbeitet, ferner die gleiche Waren- und Anodenfläche in ihm vorhanden ist, die Nadel des Galvanometers zu einem grösseren Ausschlage veranlassen wird, als ein Bad von grösserem Widerstande unter sonst ganz gleichen Verhältnissen.

Es ergibt sich hieraus, dass die Folgerungen, die wir aus der Nadelstellung für den galvanischen Prozess ableiten, immer nur für bestimmte Bäder und für bestimmte gleiche Verhältnisse Giltigkeit haben, dass sie aber unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse von Wert sind.

Angenommen, ein Nickelbad arbeite immer mit gleicher Waren- und Anodenfläche und die Versuche haben ergeben, dass die geeignete Stromstärke zur Vernickelung dieser Warenfläche diejenige ist, bei der die Nadel auf 15⁰ steht; angenommen ferner, die Batterie

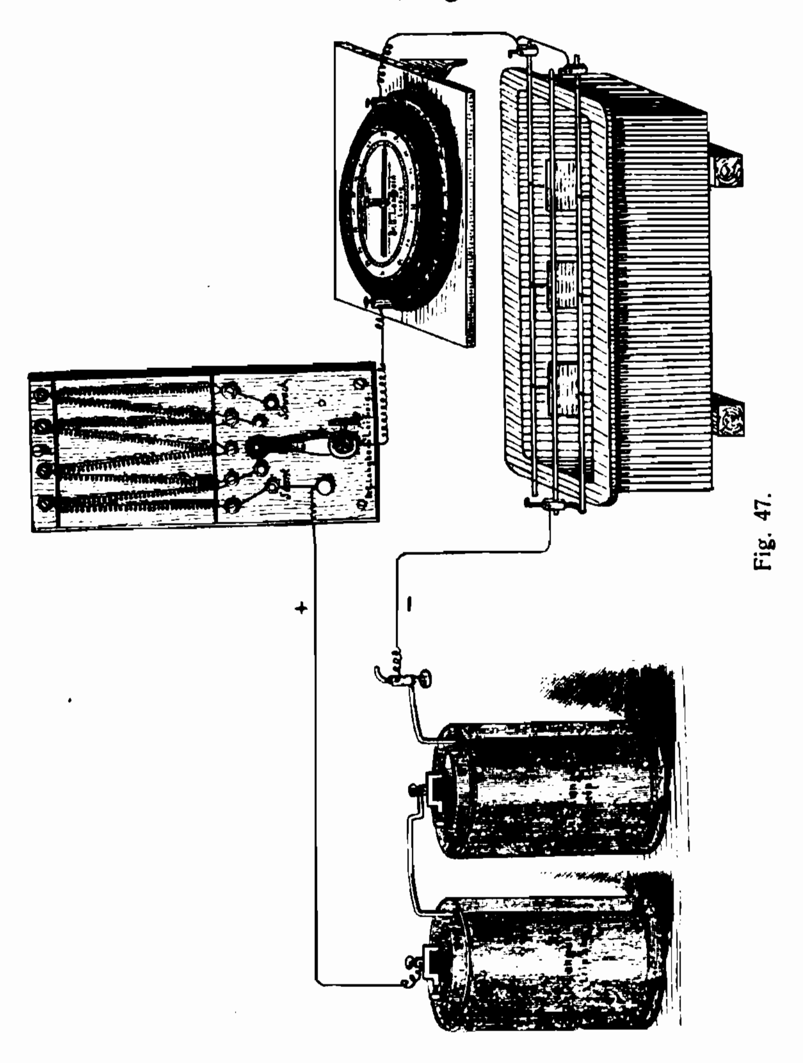


Fig. 47.

sei frisch gefüllt und bewirke einen Ausschlag bis zu 25⁰, so wird man die Kurbel des Stromregulators so weit nach rechts drehen, dass die Nadel infolge der eingeschalteten Widerstandsspiralen auf 15⁰ zurückgeht. Lässt nun die Batterie nach einiger Zeit nach, d. h. entwickelt sie schwächeren Strom, so wird die Magnetnadel, da der

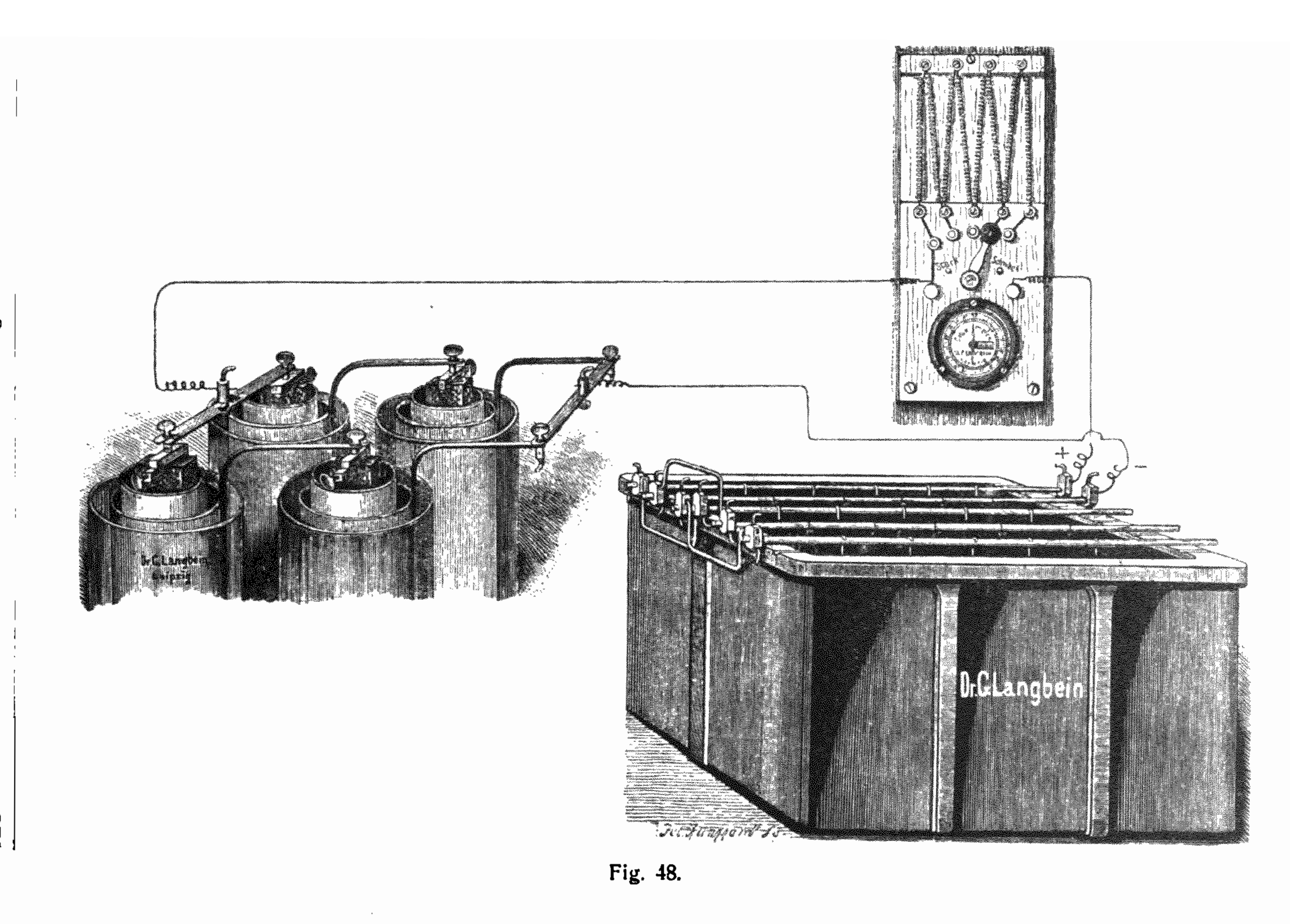


Fig. 48.

Widerstand derselbe blieb, immer weiter zurückgehen und man wird durch Ausschaltung weiterer Spiralen, also durch Drehung der Kurbel nach links, erreichen, dass die Nadel sich wieder auf 15° einstellt, dass also ein dem früheren gleich starker Strom wieder ins Bad geht. Das gleiche Spiel wiederholt sich, bis schliesslich die Kurbel auf dem äussersten linken Kontaktknopfe steht, bei welcher Stellung also der Strom der Batterie ohne Beeinflussung durch die Widerstände des Regulators direkt ins Bad fliesst; geht dann die Nadel unter 15° zurück, so zeigt dies dem Galvaniseur an, dass er seine Batterie frisch füllen muss, wenn er nicht vorzieht weniger Ware ins Bad zu hängen. Für diese geringere Warenfläche ist nun aber die Nadelstellung auf 15° nicht mehr erforderlich, um einen regelrechten Gang des galvanischen Prozesses zu gewährleisten, sondern es genügt ein geringer Ausschlag, vielleicht bis auf 10° oder noch weniger. Es wird dieses Beispiel verständlich machen, dass die Stromanzeige durch das Galvanometer keine absolute ist und sein kann, sondern dass unter steter Berücksichtigung der Verhältnisse (Waren-, Anodenfläche, Entfernung zwischen beiden) die Konsequenzen gezogen werden müssen.

Häufig ereignet es sich, dass infolge mangelhafter Kontakte an den Klemmen der Batterie oder durch Berührung der Waren- und Anodenleitung (Kurzchluss bei Anwendung nicht isolierter Leitungsdrähte) überhaupt kein Strom ins Bad fliesst; ein solches Vorkommnis zeigt uns das Galvanometer sofort an, da im ersteren Falle überhaupt keine Ablenkung der Nadel erfolgt, im letzteren Falle aber die Nadel einen gegen den gewöhnlichen Ausschlag weit grösseren zeigen wird. Die Beseitigung des einmal erkannten Fehlers ist dann schnell ausführbar.

Die Magnetnadel des Galvanometers gibt uns aber auch das Mittel an die Hand, die Polarität des Stromes zu erkennen. Schaltet man das Galvanometer in die positive (Anoden-)Leitung derart ein, dass man den von der Batterie kommenden Draht in die am Südpole des Galvanometers befindliche Klemme festschraubt, den nach dem Bade führenden Draht aber in der Klemme am Nordpole der Nadel befestigt, so wird nach dem Ampère'schen Gesetze, da der Batteriestrom vom Anodenpole ausströmt, durch Leitung, Anoden und Flüssigkeit nach den Waren und von diesen durch die Warenleitung zum Warenpole der Batterie zurückfliesst, die Nadel in der Richtung des Uhrzeigers, also nach rechts, abgelenkt, wenn man sich so vor das Galvanometer stellt, dass man vom Südpole aus nach dem Nordpole hinsieht. Wenn nun infolge des Gegenstromes, der sich im Bade durch die Metallflächen ungleicher Natur oder

durch sonstige Ursachen bildet und dessen Richtung eine dem Batteriestrome entgegengesetzte ist, dieser letztere geschwächt wird, so wird die Nadel immer weiter nach dem Nullpunkte zurückgehen, und wenn der Gegen- oder Polarisationsstrom stärker wird als der Batteriestrom, so wird die Nadel in entgegengesetzter Richtung als vorher abgelenkt werden. Der Galvaniseur kann sich also den lästigen Folgen der Polarisation, die wir noch weiter unten bei der Vernickelung besprechen, durch Beobachtung des Galvanoskops entziehen.

Es sei wiederholt betont, dass die Verwendung der Galvanoskope eine immer geringere geworden ist und jetzt mit mehr Vorteil die sogleich zu beschreibenden Messinstrumente benutzt werden.

Messinstrumente. Zum Messen der Stromstärke dient der Strommesser oder Amperemeter, zum Messen der elektromotorischen Kraft des Stromes der Spannungsmesser oder Voltmeter genannt, welche Instrumente das direkte Ablesen der Stromstärke in Amper bez. der Spannung in Volt gestatten.

Auf die verschiedenen Konstruktionen dieser Messinstrumente einzugehen, gestattet uns der Raum des Buches nicht, und wir wollen nur das Prinzip der Konstruktion dieser Instrumente mit einigen wenigen Worten beschreiben. Der Nutzen dieser Instrumente bei Ausführung elektrolytischer Prozesse ist ein so grosser, dass deren Verwendung nicht genug empfohlen werden kann.

Wir haben bereits gesehen, dass die Qualität des Niederschlages in galvanischen Bädern bei gegebener Waren- und Anodenfläche hauptsächlich von der angewandten Stromstärke und Stromspannung abhängig ist. Nur bei einer bestimmten Stromstärke wird der Niederschlag am schönsten, am homogensten, und wenn es der geübte Galvaniseur auch durch empirische Versuche dahin bringen kann, einen schönen Niederschlag ohne genaue Kenntnis der Stromverhältnisse zu erzielen, so erfordert dies doch eine ungleich grössere Aufmerksamkeit, als wenn man sich durch eine einfache Ablesung des Nadelausschlages an den Messinstrumenten vergewissern kann, dass das Bad am rationellsten arbeitet, ohne erst nach den Waren und nach dem Bade selbst sehen zu müssen. Besonders bei wechselnder Grösse der Warenfläche bieten derartige Instrumente eine grosse Bequemlichkeit, zumal wenn jedes Bad mit einem solchen versehen ist; denn die Spannung an den Bädern ändert sich jedesmal, wenn die Warenfläche sich ändert. Es ist deshalb, wie wir gesehen, immer eine Regulierung des Stromes vor Eintritt in das Bad erforderlich, wenn der Niederschlag gleich gut ausfallen soll.

Während Spannungsmesser eine sichere Kontrolle der Spannung im Bade gestatten, dienen Strommesser einmal dazu, uns erkennen zu lassen, ob die für eine bestimmte Warenfläche nötige Stromstärke in das Bad fliesst, wenn der Berechnung der Gesamtstromstärke die normale Stromdichte (Seite 112) zu Grunde gelegt wird. Sodann gestatten uns die Strommesser eine Bestimmung der niedergeschlagenen Gewichtsmengen der Metalle, insofern das Gewicht des Niederschlages einzig und allein von der Stromstärke abhängt. Wenn auch diese Kenntnis nicht immer notwendig ist, so ist es doch vielfach wünschenswert, sich zu überzeugen, wie gross die Stromstärke ist, um die Beanspruchung der Batterie oder der Dynamomaschine feststellen zu können.

Die nach Hummels Patent gebauten Instrumente sind trotz ihrer ausserordentlichen Einfachheit sehr empfindlich und können sich im Laufe der Zeit nicht ändern, wie dies bei manchen anderen Konstruktionen der Fall ist. Ihre Wirkungsweise beruht auf der Erscheinung, dass weiches Eisen durch einen Stromleiter angezogen wird. In nebenstehender schematischer Darstellung (Fig. 49) ist S ein kreisförmiger Stromleiter, der aus mehr oder weniger Windungen Kupferdraht besteht; in seinem Innern ist ein dünnes Eisenblech E mit einer Drehachse a verbunden. G ist ein Gewicht, welches durch die Anziehungskraft des Stromes S auf das Eisen E gehoben werden soll; je stärker der Strom, desto stärker ist die Anziehung der dem Eisenblech zunächst liegenden Windungen, desto grösser also auch die Hebung des Gewichtes G, und desto weiter schlägt der mit der Drehachse verbundene Zeiger Z, unter dem eine Skala angebracht ist, aus. Die Instrumente werden nach einem sorgfältig geprüften Normalinstrumente geaicht.

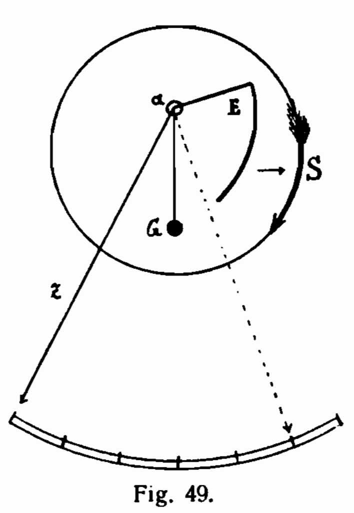


Fig. 49.

In der Konstruktion sind Voltmeter und Amperemeter bis auf die Spule S gleich; bei ersterem Instrumente besteht dieselbe aus vielen Windungen dünnen Kupferdrahtes, beim Amperemeter dagegen aus wenigen Windungen starken Drahtes bez. bei Instrumenten für grosse Stromstärken aus einem massiven Kupferbügel. Fig. 45 stellt die Gesamtansicht eines Voltmeters dar.



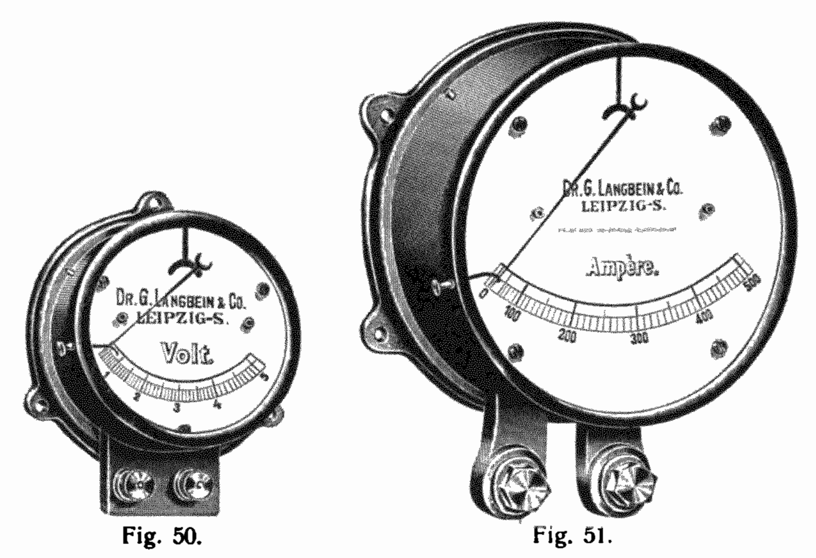


Fig. 50. Fig. 51.

Der Strommesser (Amperemeter), welcher in Fig. 51 abgebildet ist, wird in nur eine Leitung, entweder in die Waren- oder in die

Fig. 52.

Anodenleitung eingeschaltet, es muss also der gesamte Strom durch den Strommesser fliessen; der Spannungsmesser (Voltmeter) wird dagegen mit beiden Leitungen verbunden. Die eine Klemmschraube desselben verbindet man durch 1 mm starken Kupferdraht mit der Warenleitung, die andere mit der Anodenleitung, und zwar an den Punkten, an denen man die Spannung messen will.

Vorstehende Abbildung Fig. 52 veranschaulicht die Einschaltung des Regulators und Spannungsmessers bei einem Bade mit Batteriebetrieb.

Voltumschalter. Wenn nun in einer galvanischen Anstalt viele Bäder im Betriebe sind, würde die Ausgabe eine ziemlich grosse

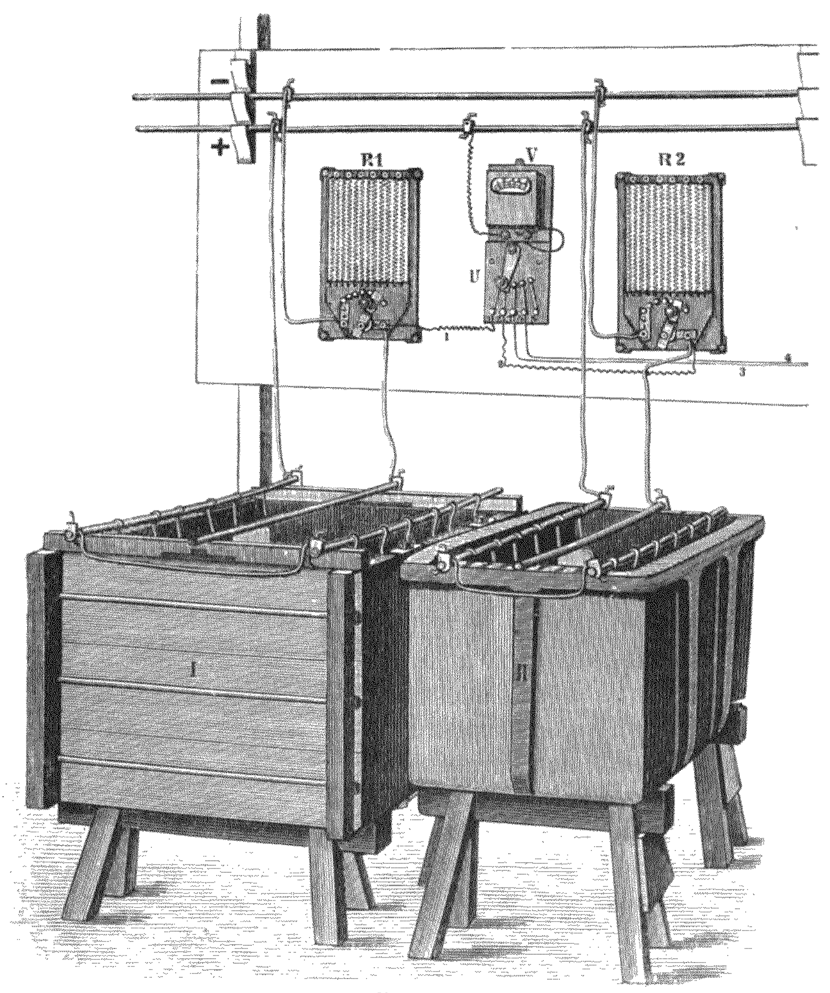


Fig. 53.

sein, wollte man jedes Bad mit einem besonderen Spannungsmesser versehen. Es ist dies aber auch nicht nötig, sondern es genügt für 3 bis 4 Bäder einen gemeinschaftlichen Spannungsmesser anzubringen. Um jederzeit bequem die Spannung des in eines dieser Bäder tretenden Stromes am Voltmeter ablesen zu können, macht sich die Anbringung eines Umschalters erforderlich, dessen Konstruktion Fig. 53 und 54 ersichtlich ist.

Fig. 53 zeigt die Schaltung der Warenhauptleitung (—) und Anodenhauptleitung (+), von denen später noch die Rede sein wird, mit den Regulatoren R_1 und R_2, dem Voltmeter V, Umschalter U und

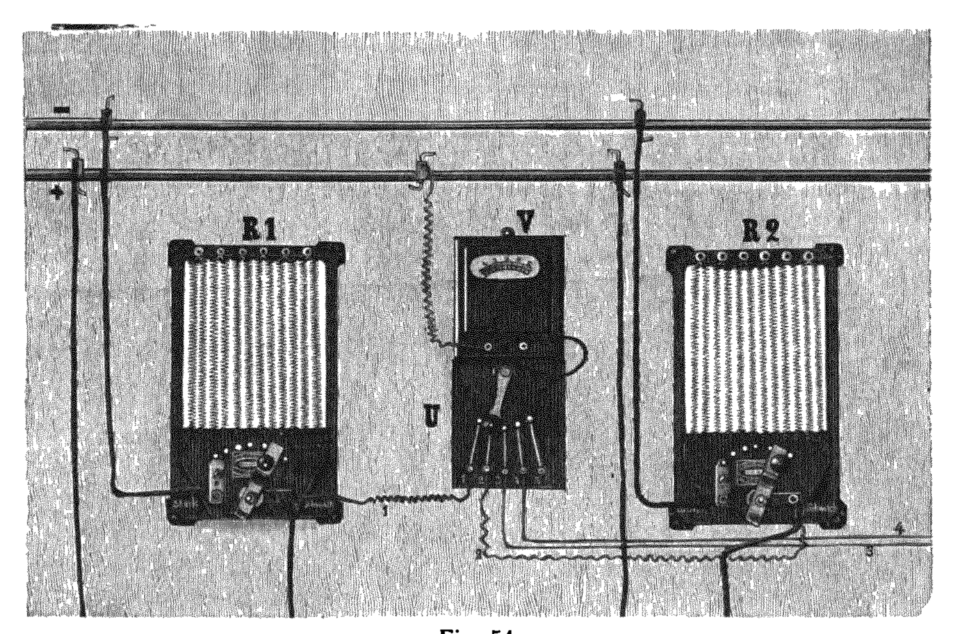


Fig. 54.

den zwei Bädern. In Fig. 54 ist diese Schaltung vergrössert und es möge an der Hand dieser Zeichnung hier die Beschreibung folgen: Die Waren- und Anodenhauptleitung denke man sich mit den entsprechenden Polen einer Dynamomaschine oder Batterie verbunden, welche behufs Wahrung der Übersichtlichkeit in der Zeichnung weggelassen sind. Der Umschalter U besteht aus einer Kurbel aus Messing, die mittels eines Messingfusses auf dem Schaltbrette montiert ist; im letztgenannten Fusse befindet sich eine Schraube, mit welcher durch 1 mm starken Kupferdraht eine Polschraube des Voltmeters verbunden wird. Die Messingkurbel schleift mit Federdruck

auf Kontaktknöpfen, welche mit den, zur Aufnahme der von den verschiedenen Bädern, bez. den Regulatoren abzweigenden 1 mm starken isolierten Spannungs-Messleitungen 1, 2, 3, 4 dienenden Klemmschrauben 1, 2, 3, 4 (auf dem Umschalter) durch Kupferdraht verbunden sind. Die zweite Polschraube des Voltmeters ist direkt mit der Anodenhauptleitung verbunden. Von der Warenhauptleitung geht ein Draht, dessen Querschnitt sich nach der Stärke des Arbeitsstromes richtet, nach der mit „stark" bezeichneten Schraube des Regulators R_1; die mit „schwach" bezeichnete Schraube desselben verbindet man durch entsprechend starken Draht mit der Warenleitung des Bades I und gleichzeitig durch 1 mm Kupferdraht mit der Klemmschraube 1 des Umschalters. In gleicher Weise wird der Regulator R_2 des Bades II mit der Warenhauptleitung, dem Bade und der Klemmschraube 2 des Umschalters verbunden und ebenso die weiteren in der Zeichnung nicht sichtbaren Regulatoren R_3 und R_4 der Bäder III und IV. Mit der Anodenhauptleitung verbindet man jedes Bad direkt, indem man den Strom an eine Anodenstange (siehe später) des Bades mittels Stangenklemmen und starken Kupferdrahts führt und diese Anodenstange mit der zweiten metallisch verbindet; man kann auch jeder Anodenstange des Bades von der Anodenhauptleitung den Strom zuführen, statt beide miteinander zu verbinden.

In der Zeichnung ruht die Kurbel des Umschalters auf dem zweiten Kontaktknopfe von links, der mit der Klemmschraube 2 des Umschalters verbunden ist; in dieser befindet sich die Spannungsmessleitung vom Regulator 2 festgeschraubt und es ist klar, dass der Spannungsmesser (Voltmeter) V die am Bade II vorhandene Stromspannung anzeigen wird. Angenommen, das Bad II sei mit Waren vollgehängt und bei der in der Zeichnung ersichtlichen Stellung der Kurbel des Regulators 2 auf „schwach" zeige der Spannungsmesser 1,5 Volt, während die geeignetste Spannung für die Arbeit des Bades 2,5 Volt ist, so dreht man die Kurbel des Regulators nach links, schaltet also Widerstandsspiralen aus, bis die Nadel des Spannungsmessers die gewünschten 2,5 Volt anzeigt.

Dreht man die Kurbel des Umschalters U nach links, sodass sie auf dem Kontaktknopfe 1 ruht, so befindet sich die Messleitung des Bades II ausgeschaltet und der Spannungsmesser zeigt die Spannung am Bade I an; ruht die Kurbelfeder auf dem Kontaktknopfe 3, so zeigt sie die Spannung am Bade III an u. s. f.

Wir haben mit Absicht die Schaltungsweise so ausführlich beschrieben, weil der Anfänger und selbst manchmal der Geübtere in der galvanischen Kunst bei der Anlage Fehler begehen.

Abhängigkeit der Stromdichte von der Spannung. Leitet man anfangs in ein Bad von bestimmtem Widerstande durch Elektroden einer bestimmten Grösse einen Strom von bekannter Stärke ein und verdoppelt dann die Elektrodenflächen, so muss, um die gleiche Stromdichte wie vorher zu behalten, auch die Stromstärke verdoppelt werden. Durch die Vermehrung der Elektrodenflächen auf das zweifache, wird aber der Widerstand des Bades um die Hälfte des Wertes reduziert, den der Widerstand bei den halb so grossen Elektroden betrug, da der vergrösserten Elektrodenfläche ein um eben so viel vergrösserter Querschnitt der Badflüssigkeit entspricht.

Angenommen, dass der Widerstand des Bades bei einer Elektrodenfläche von 1 qdm 2,4 Ohm betragen hätte und die Stromstärke, die in diesem Falle gleichzeitig die Stromdichte repräsentiert, 0,4 Amper gewesen sei, so wird bei Erhöhung der Elektrodenfläche auf 2 qdm eine Stromstärke von 0,8 Amper erforderlich, um die Stromdichte von 0,4 Amper pro qdm beizubehalten. Der Widerstand des Bades sinkt dann von 2,4 Ohm auf 1,2 Ohm. Der Widerstand von 2,4 Ohm erforderte nach dem Ohm'schen Gesetze eine Spannung von Stromstärke $\times$ Widerstand, also von $0{,}4 \times 2{,}4 = 0{,}96$ Volt. Nach der Vermehrung der Elektrodenflächen auf 2 qdm und Erhöhung der Stromstärke auf 0,8 Amper, war der Widerstand auf 1,2 Ohm gesunken. Die erforderliche Spannung berechnet sich nun wie im Vorstehenden zu $0{,}8 \times 1{,}2 = 0{,}96$ Volt, ist also genau gleich hoch wie im ersten Falle.

Hieraus ergibt sich, dass bei unveränderter Elektrodenentfernung die Stromdichte bei wechselnden Elektrodenflächen unverändert bleibt, wenn die Spannung am Bade konstant auf derselben Höhe erhalten wird.

Es erhellt ferner, dass mit wachsender Spannung am Bade auch die Stromdichte wachsen muss, denn nach dem Ohm'schen Gesetz ist die Stromstärke gleich der elektromotorischen Kraft dividiert durch den Widerstand. Da letzterer bei gleichbleibender Elektrodenentfernung sich nicht verändert, so wird also bei gleichbleibendem Divisor und vergrössertem Dividenden der Quotient entsprechend grösser, es vergrössert sich demnach die Stromdichte.

Da nun für die Erzeugung eines brauchbaren Niederschlages eine gewisse Stromdichte nicht überschritten werden soll, so gibt uns der Spannungsmesser schon allein die Möglichkeit an die Hand durch Konstanthaltung der Spannung am Bade bei wechselnder Beschickung desselben, vor Misserfolgen uns zu sichern und deshalb sollte ein Spannungsmesser bei keiner galvanischen Einrichtung fehlen.

Die Leitungen. Das zur Fortleitung des Stromes geeignetste Material ist das chemisch reine Kupfer, da dessen Leitfähigkeit nächst der des Silbers am grössten ist, die Verwendung dieses teuren Edelmetalls aber nicht in Frage kommen kann.

Die Ohm'schen Gesetze haben uns gelehrt, dass die Stromstärke von der Grösse der elektromotorischen Kraft und dem Widerstande im Stromkreise abhängig ist; je grösser der Widerstand ist, desto geringer wird die Stromstärke, welche den Leiter durchfliessen kann. Hieraus folgt, dass die Querschnitte für die Stromleitungen entsprechend gross gewählt werden müssen, um Spannungsverluste auf das geringste Mass zu beschränken.

Eine elektrische Leitung, welche einen grösseren Spannungsverlust als 10 % der am Stromerzeuger vorhandenen Klemmenspannung bewirkt, ist als ungenügend dimensioniert zu beanstanden und wir können nicht genug empfehlen, die Installation derartiger Anlagen bewährten Händen zu übertragen, welche die einschlägigen Berechnungen vorzunehmen in der Lage sind. Auf Wunsch werden meistens von den die galvanischen Anlagen liefernden Firmen genaue Montagezeichnungen beigegeben, in denen die Querschnitte der Leitungen angegeben sind.

Aber nicht nur die richtige Dimensionierung der Leitungen, sondern auch die richtige Montierung derselben ist ein Punkt, auf den die grösste Aufmerksamkeit zu richten ist. Alle Verbindungen der Leitungen, welche man Kontakte nennt, müssen auf das Innigste hergestellt sein, da schlechte Kontakte einen Übergangswiderstand hervorrufen und in solchem Falle auch ein reichlich dimensionierter Leitungsquerschnitt den grösseren Spannungsabfall nicht verhindern würde.

Man unterscheidet Hauptleitungen und Abzweigleitungen, die ersteren vermitteln die Stromleitung von der Stromquelle bis zu den Bädern, von ihnen werden die Leitungen nach den einzelnen Bädern abgezweigt.

Die positive Hauptleitung oder Anodenleitung ist mit dem +Pole des Stromerzeugers, die negative Hauptleitung oder Warenleitung mit dem —Pole verbunden.

Es gibt blanke und isolierte Leitungen; zu den Hauptleitungen, sofern sie grössere Querschnitte haben müssen, verwendet man blankes Elektrolytkupfer in Form von runden Stangen oder von flachen Schienen, für Leitungen mit geringeren Querschnitten dient Kupferdraht, welcher mit Hanf oder Jute umsponnen und asphaltiert oder schellackiert ist. Diese Umwickelung bezeichnet man als das Isolationsmaterial des Drahtes. Zur Verbindung gewisser beweglicher Teile mit der starren Hauptleitung, z. B. einer auf Gleitschienen beweglichen Dynamo verwendet man mit Vorteil biegsame Kabel, welche aus einer grossen Anzahl einzelner Kupferdrähte in seilartiger Anordnung entweder blank oder ebenfalls isoliert hergestellt sind.

Blanke Hauptleitungen müssen derart verlegt werden, dass sie weder sich untereinander selbst berühren können, was zu einem Kurzschluss und damit verbundener Feuersgefahr Veranlassung geben würde, noch mit feuchtem Mauerwerk in Berührung treten. Man erreicht dies dadurch, dass man die Stangen auf Porzellanrollen legt und sie an diesen mit Draht festbindet, oder man legt die starken Leitungsstangen zwischen Porzellanrollen von genügend grossem Durchmesser, damit der Abstand gross genug ist, um die Abzweigklemmen aufzunehmen. Fig. 55 zeigt diese billigste und bequemste Art der Montage von Leitungsstangen.

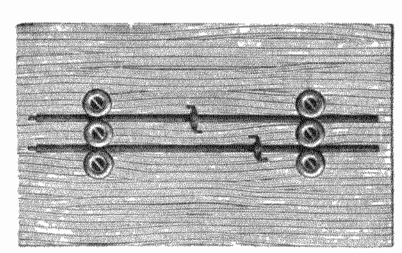


Fig. 55.

Man kann auch besondere Leitungsträger benutzen, wie solche in Fig. 56 abgebildet sind. Sie bestehen aus Gusseisenarmen, welche mit Lagern versehen sind; zwischen dem unteren und oberen Lagerdeckel befinden sich isolierende Hartgummischalen. Man kann auch über die zu lagernden Stellen der Leitungsstangen ein Stück Gummischlauch ziehen und dadurch die Hartgummischalen entbehrlich machen.

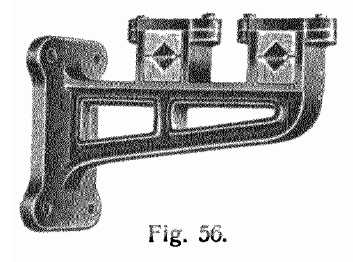


Fig. 56.

Es empfiehlt sich, auch gut isolierte Leitungsdrähte niemals direkt aufeinander zu legen, da es vorkommen kann, dass die Isolation verletzt wird und dann Kurzschluss eintritt.

Für die Dimensionierung der Leitungen sollte man es angesichts der geringen Spannnung, welche der für die Elektrolyse in Anwendung kommende Strom besitzt, zum Prinzipe machen, für je 1 Amper Stromstärke 1 qmm Kupferquerschnitt zu rechnen, wenn die gesamte Leitung, also die Hin- und Rückleitung, nicht länger als 20 m ist. Will man für den bestimmten gegebenen Fall den richtigen Querschnitt einer Leitung berechnen, so muss von folgenden Erwägungen ausgegangen werden.

Ist die Klemmenspannung des Stromerzeugers E_1 und die erforderliche Spannung E_2 an der Verbrauchsstelle, den Bädern, bekannt, so ist der Spannungsabfall e in der Hin- und Rückleitung:

$$e = E_1 - E_2.$$

Das Ohm'sche Gesetz lehrt, dass die Spannung an den Enden einer Leitung dividiert durch die Stromstärke in der Leitung die Grösse des Widerstandes der Leitung ergibt; ist J die gegebene Stromstärke, bei der der Spannungsverlust e statthaft ist, so ist der Widerstand W der Leitung

$$W = \frac{E_1 - E_2}{J} = \frac{e}{J}$$

Wenn wir nun den Widerstand der Leitung und deren Länge l kennen, so ist nach dem Seite 23 bei Erläuterung des spezifischen Widerstandes der Leitungsmaterialien Angeführten der Querschnitt der Leitung leicht zu berechnen. Bezeichnet man die Länge der gesamten Leitung mit l, den spezifischen Widerstand des Leitungsmateriales mit c und den Querschnitt mit Q, so ist der Widerstand

$$W = \frac{l}{Q} \cdot c$$

woraus sich ergibt, dass

$$Q = \frac{l}{W} \cdot c$$

ist und wenn man für W den obigen Wert $\frac{e}{J}$ einsetzt, so ist der erforderliche Querschnitt

$$Q = \frac{J\,l\,c}{e}$$

wobei e den Spannungsabfall $E_1 - E_2$ bedeutet.

Um nun eine Leitung so zu dimensionieren, dass der Spannungsabfall nicht mehr als 10 % der Klemmenspannung am Stromerzeuger beträgt, wird man nach folgendem Beispiele die Berechnung aufstellen: Es sei die Länge l der Gesamtleitung 20 m, die Stromstärke 100 Amper, die Klemmenspannung der Stromquelle 4 Volt; der zulässige Spannungsverlust ist demnach 0,4 Volt. Darnach berechnet sich der Querschnitt aus der Formel

$$Q = \frac{J\,l\,c}{e},$$

wenn der spezifische Widerstand des Kupfers 0,0167 ist:

$$Q = \frac{100 \times 20 \times 0{,}0167}{0{,}4} = 83{,}4 \text{ Quadratmillimeter.}$$

Weiteres siehe unter „Einrichtungen mit Dynamomaschinen".

Die Verbindung der Hauptleitungen und Abzweigleitungen erfolgt dadurch, dass man die Enden von zwei runden Leitungsstangen in sog. Muffen Fig. 57 steckt, sie mittels der Schrauben festzieht und dann den noch vorhandenen Zwischenraum voll verlötet. Sind die runden Hauptleitungen winklig zu verlegen, so bedient man sich der in Fig. 58 abgebildeten Winkelmuffen und an den Stellen, wo von einer Hauptleitung im rechten Winkel abgezweigt werden soll, verwendet man die T-Muffen Fig. 59.

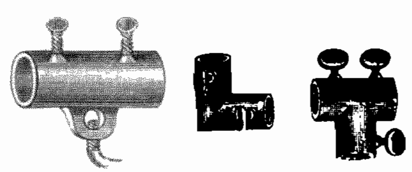


Fig. 57. Fig. 58. Fig. 59.

Man kann auch an das Ende der runden Leitungsstangen sog. Kabelschuhe anlöten und diese Schuhe durch eine Schraube mit Mutter fest verschrauben.

Die flachen Kupferschienen verbindet man am einfachsten durch Verschraubung mittels eines Stückchen Flachkupfer, nachdem man die Kontaktflächen zur Vermeidung der Oxydation vorher verzinnt hat (Fig. 60).

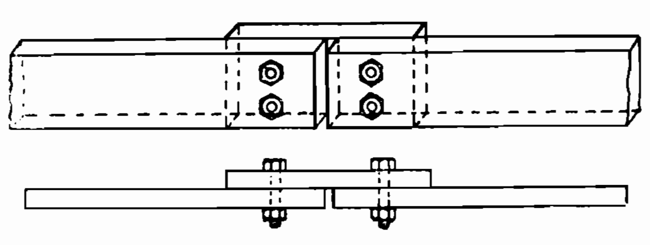


Fig. 60.

Die Abzweigleitungen von den Hauptleitungen nach den Bädern werden bei runden Leitungsstangen durch die in Fig. 61 abgebildeten Abzweigklemmen an den Hauptleitungen befestigt; der Durchmesser des Loches der Klemme ist etwas kleiner als derjenige der Leitungstangen, sodass beim Anziehen der zwei Schrauben die Klemme allseitig rund um die Leitungsstange gut anliegt und ein Verlöten überflüssig ist. Wohl aber empfiehlt es sich, den Abzweigdraht in die Höhlung nach dem Festschrauben voll einzulöten.

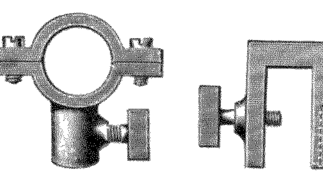


Fig. 61. Fig. 62.

Für Flachkupferschienen dienen die in Fig. 62 abgebildeten Abzweigklemmen, die auf der Schiene mittels der Flügelschraube fest aufgeschraubt werden und infolge der grossen Auflagefläche einen guten Kontakt bewirken; die abzweigende Leitung wird in die Höhlung der Klemme, die in der Abbildung durch gestrichelte Linien angedeutet ist, eingelötet.

Man kann auch Polschuhe mittels Schraube und Mutter an den Kupferschienen befestigen und in die Schuhe die Abzweigdrähte oder -kabel einlöten; die Hauptsache in einem wie in dem anderen Falle der Ausführung bleibt immer die, dass der Kontakt ein inniger und genügend grosser sei, um Übergangswiderstände zu vermeiden.

Die Wannen für galvanische Bäder. Die Wahl des Materials, aus dem die Behälter für die galvanischen Lösungen hergestellt werden, ist bedingt durch die Natur und Eigenschaften dieser Lösungen.

Cyankaliumhaltige Lösungen bedingen Wannen aus Steingut, emailliertem Gusseisen oder imprägniertem Holze; Nickelbäder und Bäder, welche Pech und Harz nicht angreifen, können auch in ausgepichten Holzwannen aufbewahrt werden. Verwendet man Holzwannen ohne Pechauskleidung, so müssen die Wannen aus Pitch-pine angefertigt werden, da dieses am wenigsten Gerbsäure enthält und infolge seines Quellvermögens am dichtesten hält. Auch Lärchenholz ist verwendbar, steht aber hinter Pitchpine zurück. Gerbsäurehaltige Hölzer verderben jedes Nickelbad, veranlassen eine dunkle Vernickelung, sodass z. B. Behälter aus Eichenholz gar nicht zu gebrauchen sind. Für kleinere Bäder bis zu 300 Liter Inhalt ist ein Behälter aus Steinzeug resp. emailliertem Eisen immer der vorteilhafteste.

Die Anfertigung der Holzwannen (Fig. 63) ist mit grosser Sorgfalt auszuführen, die einzelnen Pfosten müssen gut zusammengefügt werden; die Längsseiten, wie auch die Querwände werden von oben nach unten in der Mitte durchbohrt und mit kräftigen Schrauben zusammengezogen, im übrigen ist die Konstruktion aus Fig. 63 ersichtlich. Sollen die Wannen ausgepicht werden, so werden die Fugen erst kalfatert, d. h. mit einem stumpfen Meissel werden die Fugen aufgetrieben und dann wird eine oder mehrere Hanfschnüre in die entstandenen Fugen eingetrieben. Sodann wird die Wanne mit einer Mischung aus gleichen Teilen Pech und Kolophonium, die man mit etwas Leinöl sieden lässt, um ihr die Sprödigkeit zu benehmen, ausgegossen, und wenn der Pechüberzug noch warm ist, zieht man die eisernen Verschraubungen, die die Pfosten in horizontaler und vertikaler Richtung zusammenhalten, nochmals fest an.



Fig. 63.

Die aus Pitch-pine hergestellten Wannen dichten sich infolge des guten Quellvermögens dieses Holzes von selbst, sofern sie nur sauber gearbeitet sind. Pitch-pine hat auch den Vorteil, dass es von den galvanischen Lösungen weniger leicht angegriffen und morsch wird als andere Holzsorten.

Unbedingt erforderlich ist es, die Holzwannen ganz eben aufzustellen, damit sie sich nicht verziehen können, was sicher Undichtheiten zur Folge haben würde. Auch prüfe man die Holzwannen vor Einfüllen des Bades stets mit Wasser auf Dichtheit, um nicht Verluste an Badflüssigkeit durch Leckage zu erleiden.

Für grosse saure Kupferbäder, Nickelbäder und Zinkbäder sind Holzwannen aus starken Pfosten, innen mit chemisch

reinem Bleiblech (3 bis 5 mm) ausgelegt und die Nähte mit reinem Blei verlötet, die am besten geeigneten. Es ist natürlich Sorge zu tragen, dass weder die Leitungsstangen noch die eingehängten Waren und die Anoden mit dem Bleimantel in Kontakt kommen; es ist daher zu vermeiden, dass die Leitungsstangen direkt auf die Wannen gelegt werden, sondern man legt einige starke Leisten aus trocknem Holze unter die Stangen. Ferner ist es erforderlich, die Anoden in genügender Entfernung von dem Bleimantel aufzuhängen, weil bei zu geringem Abstande der Anoden von dem Blei sich Metall aus der Lösung auf der Bleiauskleidung niederschlägt. Die Bleiauskleidung wird immer elektrisch, was aber nichts schadet und ist die Entfernung der Anoden vom Bleimantel grösser als von den Waren, so findet eine Metallausscheidung auf dem Bleimantel nicht statt. Will man, um das Bad besser auszunutzen, die Anoden in geringer Entfernung von den Wänden aufhängen, so empfiehlt es sich, die Bleiauskleidung mit dünnen Holzbrettern zu schützen oder durch zweimaligen Anstrich mit Asphaltlack zu isolieren. Man verwende hierzu aber nicht den aus Rückständen der Teerindustrie hergestellten, fälschlich als Asphaltlack bezeichneten Lack, sondern benutze eine Lösung von syrischem Asphalt mit etwas venetianischem Terpentin in Benzol.

Wir sind auf Grund sorgfältiger Untersuchungen so weit gegangen, selbst grosse cyankalische Kupfer- und Messingbäder in mit Blei ausgekleideten Wannen arbeiten zu lassen, ohne jeden Nachteil für das Bad. Bildet sich auf dem Blei ein Hauch von Bleicyanid, so ist dieser im Überschusse von Cyankalium unlöslich, und erweist sich dadurch als gänzlich indifferent für das Bad. Nur für Nickelbäder, welche grosse Mengen essigsaurer, zitronensaurer oder weinsteinsaurer Salze enthalten, möchten wir Bleiwannen nicht empfehlen, da die genannten Salze ein gewisses Lösungsvermögen gegen Bleioxyd besitzen; die Verwendung derartiger Bäder ist aber mit Recht so gut wie verlassen und die geringen Mengen organischer Säuren, welche zur gelegentlichen Korrektur der Reaktion eines Nickelbades dienen, kommen nicht in Betracht. Wir würden von der Verwendung des Bleis absehen können, wenn es nicht gar so schwierig wäre, grosse Holzwannen auf die Dauer dicht zu erhalten.

Manche galvanische Lösungen beeinträchtigen das Quellungsvermögen des Holzes, die Wannen werden schon bei geringen Temperaturschwankungen durchlässig und dieser Übelstand nimmt

mit der Zeit zu. Ausgebleite Wannen dagegen sind dauernd dicht und bieten den Vorteil, dass man die Bäder in ihnen mittels Dampf, der durch eine im Bade befindliche Bleirohrschlange geleitet wird, abkochen und im Winter ihre Temperatur leicht erhöhen kann.

Steinzeugwannen vertragen eine Erwärmung nicht.

Für grosse cyankaliumhaltige Bäder kann man auch Behälter aus Backsteinen in Zement mauern und auf den Innenseiten mit Zement verputzen; oder man stellt die Behälter aus Kesselblech her und belegt die inneren Flächen mit einer Zementschicht von 2—3 cm Stärke, resp. mit gebrannten Fliesen, die durch Zement dicht verbunden werden. Für Nickelbäder ist Zement nicht zu empfehlen; soll eine Zementwanne hierfür verwendet werden, so müssen die Zementwände wenigstens durch einen doppelten Anstrich von Asphaltlack verhindert werden, mit der Nickellösung in direkte Berührung zu kommen.

Die Leitungsarmatur. Hierunter sind die über die Wanne gelegten Leitungsstangen, die zum Anhängen der Waren und Anoden dienen, sowie die zur Verbindung der Leitungsstangen dienenden Stangen-Verbindungsklemmen und Kupferverbindungen zu verstehen.

Die Querschnitte der Leitungsstangen müssen sich einmal nach der Stromstärke richten, welche durch sie maximal ohne grösseren Widerstand fliessen soll, anderseits sind sie vom Gewichte der in das Bad zu hängenden Waren und Anoden abhängig und müssen deshalb so gross gewählt werden, dass sie sich nicht durchbiegen. Die Leitungsstangen können aus Hartkupfer gezogen sein, oder für nicht bedeutende Stromstärken können sie aus Kupfer- oder Messingrohr mit eingeschobenen Eisenstangen hergestellt werden; sehr empfehlenswert sind Leitungsstangen aus Bimetall, das sind Eisenstangen von genügendem Durchmesser, um ein Durchbiegen zu verhindern, und welche galvanoplastisch mit einem der Stromstärke entsprechenden Kupfermantel überzogen sind. Infolge der innigen Verbindung des Kupfers mit dem Eisen nimmt letzteres an der Leitung teil, was bei den Kupferrohren mit eingezogenen Eisenstangen infolge Oxydbildung und mangelhafter Kontakte meist nicht der Fall ist.

Die Wannen versieht man auf ihren Schmalseiten vorteilhaft mit halbrunden Einschnitten, in die man die Leitungsstangen legt, sodass sie nicht fortrollen können. Bei Steinzeugwannen legt man die Leitungsstangen direkt über die Wannen, bei Wannen aus

emailliertem Gusseisen, Eisenblech oder mit Blei ausgeschlagenen Wannen müssen die Stangen durch Überschieben eines Stückchens Kautschukschlauchs oder durch Holzunterlage vom metallischen Gefässe isoliert werden. Je nach der Grösse, resp. Breite des Bades verwendet man 3, 5, 7 und mehr Leitungsstangen und verbindet die Warenstangen untereinander mittels der Stangenklemmen Fig. 64 und einer Kupferstange, oder bei kleineren Bädern mittels Kupferdraht; in gleicher Weise werden die Anodenstangen miteinander verbunden. Auf je einer Warenstange und einer Anodenstange befestigt man eine weitere Klemme und verbindet diese durch Kupferleitung von entsprechendem Querschnitte mit der Abzweigungsklemme der Waren-, bez. Anoden-Hauptleitung, wie solches aus den Fig. 52 u. 53 klar ersichtlich ist. Über die Einschaltung eines Hauptstromregulators vor dem Bade siehe später.



Fig. 64.

Anordnung der Waren und Anoden im Bade. Um die Waren gleichmässig mit Metall zu überziehen, müssen sie möglichst auf allen Seiten von Anoden, das sind die aus demselben Metall, welches niedergeschlagen werden soll, hergestellten positiven Polplatten, umschlossen sein. Bei flacheren Gegenständen genügt es, wenn sie zwischen zwei parallelen Anodenreihen hängen; die am meisten gebräuchliche Anordnung ist daher die, dass man über das Bad drei Stangen legt, von denen die zwei äusseren mit Anoden behängt werden, während man an die zwischen beiden liegende, also mittlere Stange die Waren befestigt. Bei breiten Bädern verwendet man häufig fünf Leitungsstangen, jedoch immer so, dass zwischen zwei Anodenreihen eine Warenreihe befindlich ist.

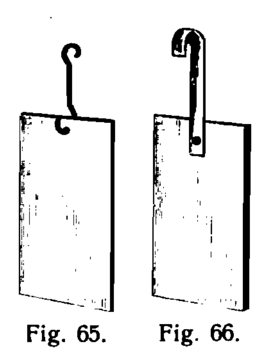
Man findet häufig, dass über den Bädern vier Stangen angeordnet sind, von denen die zwei äusseren mit Anoden und beide inneren Stangen mit Waren besetzt sind; diese Anordnung ist ganz widersinnig, wenn die Waren auf allen Seiten gleichmässig mit dem Niederschlage überzogen sein sollen, denn die Seiten, welche den Anoden zugewendet sind, überziehen sich ungleich stärker als diejenigen, die den Anoden abgewendet der anderen Warenreihe gegenüber hängen. Nur für kleine dünne Gegenstände, wie Häkelnadeln, Portemonnaiebügel u. a. ist die Anordnung von zwei Warenstangen zwischen zwei Anodenreihen zulässig.

Sind grosse runde Gegenstände mit einem Metall galvanisch zu überziehen, so ist es vorteilhafter, dieselben ganz mit Anoden zu umgeben, wenn man nicht vorzieht, die Gegenstände öfters zu drehen, so dass alle Seiten und Teile derselben nach und nach der Einwirkung der Anodennähe unterliegen. (Siehe Näheres unter Vernickelung.)

Sollen Waren nur einseitig galvanisiert werden, so kann man die mittlere Stange des Bades zur Anodenstange machen und die zwei äusseren zu Warenstangen. Die zu galvanisierende Fläche muss dann selbstredend den Anoden zugekehrt werden.

Die Anoden selbst sollen reichlich im Bade vorhanden sein, mindestens sei die Anodenfläche der zu galvanisierenden Warenfläche bei den Unedelmetallbädern gleich; eine Ausnahme ist zulässig bei Silber- und Goldbädern. Bei den einzelnen galvanischen Prozessen wird hierüber noch Näheres angeführt werden.

Man wähle die Anoden auch nie zu dünn, denn je dünner sie sind, desto grösser ist der Widerstand; für Kupfer-, Messing-, Nickelanoden sei das Minimum der Stärke 3 mm und die Aufhängedrähte oder -Streifen seien entsprechend stark und zahlreich.


Fig. 65. Fig. 66.

Die Anoden befestigt man an starken Haken aus demselben Metalle, damit sie in das galvanische Bad ganz eingesenkt werden können (s. Fig. 65); würde man Haken aus einem anderen löslichen Metalle verwenden und dieselben mit dem Bade in Berührung bringen, so wäre eine Auflösung und somit eine Verunreinigung des Bades die Folge. Dies muss aber streng vermieden werden, weil daraus allerlei Störungen der richtigen Funktionen des Bades entstehen würden, und man darf daher in den Fällen, wo man einen Draht aus anderem Metalle zum Anhängen der Anoden, mit Ausnahme des Platindrahtes, wählt, die Anoden an ihrer Verbindungsstelle mit dem Haken nicht in die Flüssigkeit tauchen lassen. Die Folge hiervon ist aber wieder die, dass die Anoden nicht ganz ausgenutzt werden, der in die Lösung tauchende Teil löst sich allmählich auf, der andere, aus der Lösung herausragende bleibt intakt. Die teueren Platindrähte wird man vorzugsweise für Gold-, Silber-, Platinbäder wählen, für die Nickel-, Kupfer-, Messing- und sonstigen Bäder aber Drahthaken aus dem entsprechenden Metalle verwenden.

Statt der Drahthaken kann man besser 1—2 cm breite Blechstreifen desselben Metalles, aus dem die Anode besteht, mit einer Niete aus dem gleichen Metall an der Anode befestigen und sichert sich dadurch noch eine bessere und grössere Kontaktfläche. (Fig. 66.) In der Verwendung besonderer Anodenklemmen haben wir einen Vorteil nicht gefunden, die feuchte Luft über den Bändern oxydiert das Innere der Klemmen und die Anodenstange, mit der sie in Berührung sind, sehr schnell, und die Reinigung ist umständlicher als wenn man die Anoden mit ihren Haken einfach abhebt oder zur Seite rückt.

Um die Anodenstangen sauber zu halten und gegen die Abtropfflüssigkeit beim Herausheben der Waren aus dem Bade zu schützen, haben wir es praktisch gefunden, die Anodenstangen mit einem Dach aus zwei dünnen Holzplatten (/\) oder aus einem halbrund gebogenen und mit Asphaltlack überzogenen Bleistreifen zu überdecken; es entfällt dadurch das häufige Blankputzen der Anodenstangen, was zur Vermittelung eines guten Kontaktes mit den Anodenhaken andernfalls erforderlich ist.

Zum Einhängen der Waren bedient man sich meistens des reinen weichen Kupferdrahtes von einer der Schwere und Grösse der Waren entsprechenden Stärke. Praktischer ist es zweifellos als Anhängedrähte für die Waren solche aus dem gleichen Metalle zu verwenden, welches niedergeschlagen werden soll; man hat dadurch den Vorteil, dass man die mit dem niedergeschlagenen Metall inkrustierten Drähte durch Einschmelzen oder Verarbeiten auf Metallsalze direkt verwenden kann.

Es bedarf wohl kaum einer besonderen Erwähnung, dass sich die Anoden und die zu galvanisierenden Gegenstände nirgends berühren dürfen, da an der Berührungsstelle ein Stromausgleich, Kurzschluss, stattfinden würde.

Sonstige für das Einhängen der Gegenstände geltende Regeln führen wir unter Vernickelung an und gelten sie ebenso für alle anderen galvanischen Prozesse.

Die galvanischen Lösungen, kurzweg auch Bäder oder Elektrolyte genannt, werden bei den „Galvanischen Prozessen" im speziellen besprochen werden.

Reinigungs- und Spül-Apparate. Es sind nun noch die Reinigungs- und Spülapparate zu betrachten, ohne die ein galvanischer Prozess nicht ausführbar ist. Jede galvanische Einrichtung,

auch die allerkleinste, erfordert wenigstens eine Bütte oder Wanne, in der die Waren behufs ihrer Entfettung mit dem geeigneten Entfettungsmateriale abgerieben oder abgebürstet werden können. Man führt dies gewöhnlich so aus, dass man das Entfettungsmaterial, je nachdem ob heiss oder kalt entfettet wird, in einem Kesselchen oder einem Steinguttopf zur rechten Hand des Galvaniseurs neben die Bütte stellt; über die mit Wasser halb gefüllte Wanne legt man ein Brett aus weichem Holze, das man mit Tuch überzogen hat, legt auf dieses die schon vorher an Drähte gebundenen Waren und

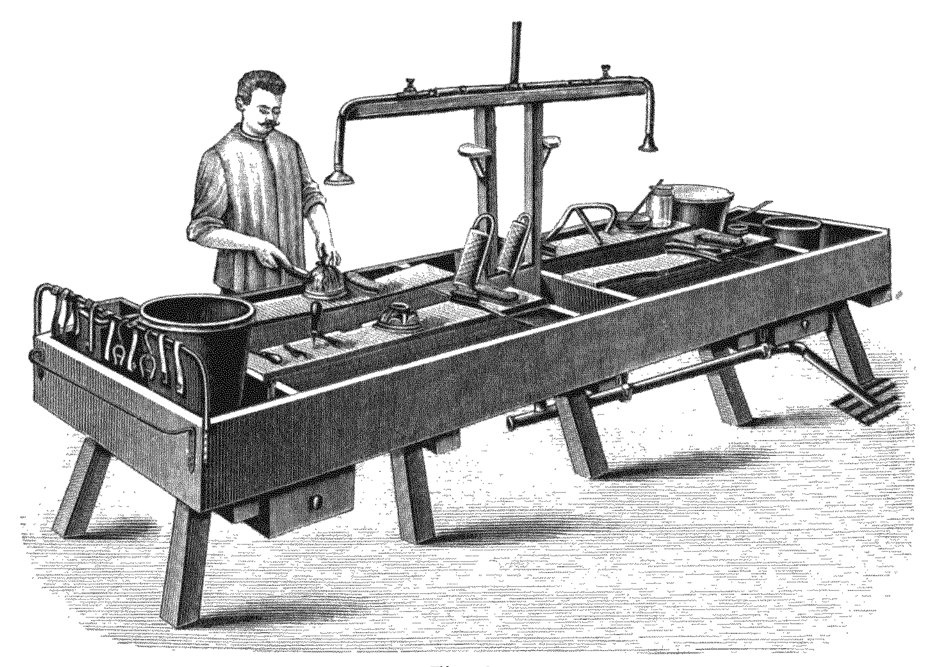


Fig. 67.

bürstet sie mittels einer Borsten- oder Wurzelbürste, resp. reibt sie mittels Tuchlappen unter Benutzung des geeigneten Entfettungsmaterials ab. Zur Entfernung dieses Materials, welches nun die Waren bedeckt, spült man sie zunächst im Wasser der Bütte ab und zieht sie dann durch das reine Wasser einer zweiten Bütte oder Eimers, um alles anhaftende, vom Entfettungsprozess herrührende Material zu entfernen.

Durch das Entfetten bildet sich auf den leicht oxydierbaren Metallen ein Anlauf, eine dünne Oxydschicht, die der innigen Verbindung des galvanischen Überzugs mit dem Grundmetall hinder-

lich sein würde. Es muss deshalb der entfettete Gegenstand noch dekapiert werden und es muss für die Dekapierflüssigkeit, auch Beize genannt, deren Zusammensetzung sich nach der Natur des Metalls, welches dekapiert werden soll, richtet, ein Gefäss vorhanden sein. Nach dem Dekapieren ist eine nochmalige gründliche Spülung mit Wasser erforderlich, um die Waren von anhaftender Beize zu befreien, sodass also für den vorbereitenden Reinigungsprozess drei Gefässe mit Wasser, welches letztere öfters zu erneuern ist, sowie die nötigen Töpfe für die Dekapierlösungen vorhanden sein müssen.

Grössere galvanische Einrichtungen erfordern einen besonderen Entfettungstisch, wie solcher in Fig. 67 abgebildet ist.

Er besteht aus einem Kasten mit Füssen, der durch vier Scheidewände in zwei grosse Abteilungen und drei kleinere geteilt ist. Die einzelnen Abteilungen sind mit dünnem Bleiblech ausgelegt, welches dicht verlötet ist. Über die grossen Abteilungen legt man mit Tuch überzogene Bretter, auf denen die Ware mit Kalkbrei behufs der letzten gründlichen Entfettung abgebürstet wird, und über jeder dieser zwei Abteilungen befindet sich eine mit Hahn versehene Wasserbrause, unter welcher die Waren gespült werden. Die mit Ventilen versehenen Abflüsse aus den grossen Abteilungen befinden sich in dem Boden des Kastens dicht eingelötet. Von den kleineren Abteilungen dient die mittlere zur Aufnahme des Kalkbreies (s. die chemische Behandlung), während in den äusseren je zwei Töpfe oder Steingutwännchen mit den Dekapierflüssigkeiten eingesetzt werden; die Wännchen sind in Fig. 70 durch *11* und *12* angedeutet. Die zwei mit *11* bezeichneten enthalten eine verdünnte Schwefelsäure zum Dekapiereren von Eisen- und Stahlwaren, die zwei Wännchen *12* enthalten eine verdünnte Cyankaliumlösung zum Dekapieren von Kupfer und dessen Legierungen.

An einem solchen Tische können behufs Entfettung kleinerer Waren vier Mann gleichzeitig arbeiten, bei grossen Gegenständen je nach Dimensionen derselben, nur zwei Mann.

Bedarf eine galvanische Anstalt eines so grossen Entfettungstisches nicht, so wird man einen Tisch mit nur einer grossen und zwei kleinen Abteilungen wählen. Der Vorzug solcher Kastentische ist der, dass sich alles handlich beieinander befindet, dass die Beizen, falls mal ein Topf zerbricht, sich nicht auf den Fussboden des Galvanisierraumes ergiessen können und dass letzterer nicht durch abtropfende Beize von den Waren ruiniert werden

kann. Der kleine Kasten an der Seite des Entfettungstisches (Fig. 70) dient zur Aufnahme der verschiedenen Kratzbürsten, da auch das Kratzen der galvanisierten Ware auf den über die Abteilungen gelegten Brettern erfolgt, sofern dies nicht an der Kratzbank durch Zirkularkratzbürsten ausgeführt wird.

Nach dem Galvanisieren müssen die Waren wieder mit kaltem Wasser abgespült werden, was in einer der drei vorhandenen Spülbütten, eventuell unter der Brause erfolgen kann, und schliesslich sind sie so lange in heisses Wasser zu tauchen, bis sie die Temperatur desselben angenommen haben. Auf welche Weise das Wasser erwärmt wird, ist gleichgiltig und richtet sich nach der Grösse des Betriebs. Die erwärmten Waren werden dann sofort in einem mit trockenen feinen Sägespänen gefüllten Kasten trocken getrieben und sind hierzu Späne aus Ahorn-, Pappel- oder einem anderen gerbsäurefreien und möglichst harzfreien Holze zu empfehlen.

B. Einrichtungen mit dynamo-elektrischen Maschinen.

Aufstellung der Dynamos. Die grösseren Maschinen sind auf solid gemauerte Fundamente von ca. 0,60 m Höhe über dem Erdboden aufzuschrauben und zwar nicht direkt auf das Mauerwerk, sondern auf zwei eingemauerte und verankerte Quadrathölzer; kleinere Maschinen können auch auf den Fussboden oder auf starke Tische aufgeschraubt werden, welche an der Mauer oder am Fussboden verankert sind. Auch sind hierzu Konsols, die an der Mauer befestigt werden, zulässig. Hauptsache hierbei ist, dass das Fundament oder der Tisch keine Erschütterungen, die sich auf die Maschinen übertragen und durch die hierbei entstehenden Vibrationen der Bürsten grössere Funkenbildung und damit zusammenhängende grössere Abnützung bestimmter Teile der Maschine veranlassen würden, erleidet.

Ferner soll die Oberfläche des Fundamentes gut eben sein und in der Wage liegen, um einem Verspannen der Dynamogrundplatte vorzubeugen. Bei grösseren Maschinen empfiehlt es sich, dieselben auf Gleitschienen mit Riemenspann-Vorrichtung zu setzen, falls der Antrieb durch Riemen erfolgen soll.

Wir haben Fundamente, die auf jeder Seite 20 cm breiter waren als die Maschinen und die in Backstein und Cement gemauert waren, am geeignetsten gefunden.

Der Standort der Dynamo sei den Bädern, die von der Maschine gespeist werden, möglichst nahe, denn je weiter entfernt von ihnen die Aufstellung der Maschinen stattfindet, desto grösseren Querschnitt muss die Hauptleitung erhalten und desto umständlicher gestaltet sich die Stromregulierung bei Nebenschlussmaschinen.

Es ist klar, dass es vorteilhafter sein wird die Dynamo in der Mitte der Bäder, statt sie seitlich von denselben aufzustellen; im letzteren Falle muss die ganze Hauptleitung einen der Leistung der Dynamo entsprechend grossen Querschnitt erhalten, während sie im ersteren Falle wesentlich geringeren Querschnitt haben darf, insofern als der Strom von der Dynamo nach beiden Seiten hin an die daselbst befindlichen Bäder oder Bädergruppen abgegeben wird, in den beiden Leitungshälften demnach nur die Hälfte des von der Dynamo erzeugten Gesamtstromes zu fliessen braucht.

Antrieb der Dynamos. Wenn die Dynamos mittels Treibriemen angetrieben werden sollen, so geschehe dies niemals vom Schwungrade des Motors oder von der Haupttransmission direkt, sondern immer mittels eines Vorgeleges, welches mit Los- und Festscheibe versehen ist, um eine sanfte Einrückung und Ausrückung der Dynamo zu ermöglichen. Wenn auch eine absolut genaue Einhaltung der Tourenzahl einer Dynamo für Niederschlagszwecke nicht erforderlich ist, so ist es doch wünschenswert die Tourenzahl möglichst gleich zu halten, um grössere Schwankungen in der Stromlieferung zu verhindern; wenn irgend möglich sollte daher die Dynamo nicht von derselben Transmission angetrieben werden, welche gleichzeitig die Schleif- und Poliermaschinen in Bewegung setzt, da durch das Einrücken und Ausrücken dieser Maschinen grössere Schwankungen in der Tourenzahl unausbleiblich sind.

Für den Betrieb der Dynamo-Maschine sowie der zugehörigen Transmission sind ausschliesslich Riemen bester Qualität zu verwenden, die genähten oder geleimten Riemen werden an der Verbindungsstelle durch eine möglichst glatt hergestellte Naht vereinigt. Bei neu montierten Maschinen darf der Riemen nicht zu straff gespannt werden, weil dies leicht eine Erwärmung der Lager zur Folge haben kann. Bei neuen Riemen ist ein wiederholtes Nachspannen und Verkürzen nicht zu umgehen, wenn man nicht vorzieht, die Dynamo auf Gleitschienen mit Spannvorrichtung zu montieren.

Wenn der Strom aus einer Zentrale zur Verfügung steht oder eine elektrische Beleuchtungsanlage bereits vorhanden ist, so kann

deren Strom nicht direkt für elektrolytische Zwecke verwendet werden; für die galvanischen Prozesse wird höchstens eine Stromspannung von $3^1/_2$ bis 4 Volt erfordert, während der zur Erzeugung von Licht oder zur Kraftübertragung dienende Strom meistens eine Spannung von 110 oder 220 Volt besitzt. Eine Vernichtung dieses grossen Spannungsüberschusses durch vorgeschaltete Widerstände in Form von Widerstandsspiralen oder Glühlampen wäre bei grösserem Strombedarf höcht unökonomisch und nur bei ganz kleinen und nur zeitweilig für kurze Zeit arbeitenden Bädern zulässig. Bei grösseren Anlagen würde man deshalb den zur Verfügung stehenden hochgespannten Strom dadurch für unsere Zwecke verwendbar gestalten, dass man denselben zur Speisung eines Elektromotors benutzt und vom Elektromotor eine Dynamo für niedrige Spannung mittels Treibriemen in Bewegung setzt oder besser mit dem Elektromotor eine solche Dynamo direkt zusammenkuppelt; ein solches Maschinenpaar, welches Aggregat genannt wird, haben wir bereits auf Seite 96 und durch die Abbildung Fig. 36 kennen gelernt.

Es werden auch Maschinen gebaut, auf deren Anker sich eine Wickelung für hochgespannten Strom und eine zweite für Niederspannung befindet. Diese Maschinen werden Umformer (S. 97) genannt; sie sind mit zwei Kollektoren versehen, deren einem der hochgespannte Strom einer Lichtanlage oder einer Zentrale zugeführt wird, wodurch die Maschine als Motor läuft. Hierbei erzeugt sich in der anderen Wickelung des Ankers ein Strom mit niedrigerer, für elektrolytische Zwecke geeigneter Spannung und entsprechend hoher Stromstärke. Diese Umformer stellen sich etwas billiger als zwei zu einem Aggregate vereinigte Maschinen, für grosse Stromstärken ist aber letzteren der Vorzug zu geben.

Dadurch, dass eine von einem Elektromotor ausschliesslich angetriebene Dynamo einen ganz gleichmässigen Strom liefert, dass ferner die Reibungsverluste in der Transmission und Abnutzung der Treibriemen wegfallen und solche Aggregate und Umformer ohne jede Wartung auch des Nachts in Betrieb bleiben können, erweisen sie sich als die beste Art des Antriebes zur Stromerzeugung in den Dynamos.

Regeln für den Betrieb der Dynamos. Nach Beendigung der Montage und vor dem Auflegen des Riemens ist zu untersuchen, ob sich die Achse mit dem Anker leicht in den Lagern dreht; ist dies der Fall, so lege man den Riemen auf und lasse die Maschine einige Zeit leer laufen, wobei man die sorgfältig geölten Lager so-

wohl an der Maschine als auch an einer etwa neu montierten Transmission bezüglich ihrer Erwärmung prüft. Ist das Fundament schlecht, so treten leicht Erschütterungen der Maschine ein, welche ebenfalls zur Erhitzung der Lager beitragen können.

Jedesmal vor Inbetriebsetzung der Anlage versäume man nie, zu untersuchen:

1. ob alle Drähte und Leitungsverbindungen rein und fest verschraubt,
2. die Bürsten in gutem Zustande sind,
3. ob der Hebel des Stromregulators guten Kontakt hat,
4. ob der Kollektor glatt ist, da bei rauhem Stromabgeber die Abnutzung desselben und der Bürsten eine viel stärkere ist,
5. ob nicht etwa zwischen den Kollektorlamellen sich Kupferstaub befindet. (Siehe Reinigung und Behandlung des Kollektors.)

Während des Betriebes kontrolliere man wiederholt mit dem Tourenzähler, ob die Maschine mit richtiger Tourenzahl läuft. Ergibt sich, dass eine Mehrbelastung der Dynamo-Maschine die Tourenzahl erheblich verringert, so ist zu untersuchen, ob einer der Riemen nachzunähen oder -zuspannen ist. Ist die Tourenzahl zu gering, so gibt die Maschine nicht die nötige Spannung, ist die Tourenzahl zu hoch, so wird die Spannung zu hoch.

Die dynamo-elektrische Maschine ist wie jede andere Maschine auch täglich von Öl und Staub zu reinigen.

Besondere Sorgfalt ist dem Kollektor zuzuwenden, da dieser der empfindlichste Teil der Maschine ist. Derselbe, sowie alle zunächst gelegenen, ihn umgebenden Teile sind möglichst gründlich von Kupferstaub, der beim Betrieb entsteht, zu reinigen, wozu ein kleiner Blasebalg oder Pinsel benutzt wird.

Es empfiehlt sich, den Kollektor vor dem ersten Anlaufen der Maschine mit Schmirgelleinen abzureiben, und diese Operation nach jeder längeren Pause im Betriebe zu wiederholen.

Läuft der Kollektor nach längerem Betriebe nicht mehr genau rund, so muss derselbe abgedreht werden. Man nimmt dazu die Bürstenhalter ab und dreht bei kleinen Maschinen entweder mittels Support und Drehstahl oder durch kräftiges Festhalten einer Feile, welche mit einem Ende auf dem Bolzen des Bürstenhalters aufgesetzt ist, den Stromabgeber langsam ab. Nach dem Abdrehen ist genau darauf zu achten, dass sich kein Grat an den einzelnen Lamellen gebildet hat, weil durch diesen leicht Kurzschluss eintreten kann.

Der Bürstenhebel mit der Brücke (Brille) ist so zu stellen, dass keine Funken auftreten. Die Bürsten müssen mit der ganzen abgeschrägten Fläche den Kollektor in einem Winkel von 30—45° berühren, und dürfen nicht zu lose und nicht zu fest aufliegen.

Der Platz der Bürsten ist zeitweise durch Verschieben derselben auf den Bürstenbolzen zu wechseln, damit die Abnutzung des Kollektors möglichst gleichmässig erfolgt, und somit die ganze Oberfläche des Kollektors ausgenutzt wird.

Gewebebürsten müssen bei täglichem Betriebe jede Woche einmal herausgenommen und in Benzin gewaschen werden. Nachdem sie getrocknet sind, schneidet man mit einer Schere den an den vorderen Kanten entstandenen Grat ab und setzt die Bürsten in die Bürstenhalter sorgfältig wieder ein.

Starke Funken treten auf:

1. wenn die Bürsten in schlechtem Zustande oder nicht richtig eingestellt sind oder der Kollektor nicht rund ist;
2. bei zu starker Belastung der Maschine;
3. wenn der Kollektor oder die Bürsten schmutzig sind;
4. wenn die Maschine infolge schlechter Fundamentierung vibriert.

Nur gutes und nicht zu dünnflüssiges Mineralöl ist zum Schmieren der Lager zu verwenden. Bei der Ringschmierung dient der Hohlraum im Lagerkörper zur Aufnahme des Öls und zwar ist derselbe annähernd ein Drittel vollzufüllen.

Bei Beginn des Betriebes ist öfter nachzusehen, ob das Lager warm läuft oder ob die Ölringe sich klemmen.

Die Ölerneuerung, welche je nach Qualität des Öls und Gebrauch der Maschine alle 3 bis 4 Wochen stattfinden muss, hat in der Weise zu geschehen, dass man das an jedem Lager seitlich angebrachte Ölablassröhrchen durch seine Verschlussschraube oder Hahn öffnet und das alte Öl herausfliessen lässt, hierauf so lange Petroleum nachgiesst, bis dieses klar das Lager verlässt und dann das Röhrchen wieder schliesst, um neues Öl dem Lager zuzuführen.

Die Lagerdeckel sind täglich während des Betriebes der Maschine zu öffnen und die rotierenden Schmierringe daraufhin zu untersuchen, ob sie stets Öl mit sich führen; im entgegengesetzten Falle ist sofort Öl nachzugiessen.

Wahl der Dynamo. Wir sahen bereits früher, dass für die elektrolytischen Prozesse jetzt fast nur noch Nebenschluss-Dynamos verwendet werden, deren Prinzip auf Seite 92 erörtert wurde. Es fragt sich nun, wie gross, d. h. von welcher Leistung in Stromstärke und Spannung die Dynamo für eine projektierte Anlage zu wählen ist.

Es ist uns bekannt geworden, dass eine bestimmte Warenfläche eine gewisse Stromstärke erfordert; man hat daher für Anlagen mit verschiedenen Bädern nur festzustellen, welche grösste Warenfläche in Quadratdecimetern in den einzelnen Bädern eingehängt werden wird, und diese Anzahl Quadratdecimeter mit der Stromdichte in Amper zu multiplizieren um den Strombedarf eines jeden Bades kennen zu lernen. Die Summe des Strombedarfes der einzelnen Bäder mit einem Zuschlage von 20 bis 25% für event. Vergrösserungen ergibt die Stromstärke, welche die Dynamo liefern muss. Es wird natürlich auch in Betracht zu ziehen sein, ob sämtliche Bäder immer gleichzeitig in Betrieb sein sollen oder nicht, in welch letzterem Falle man natürlich mit einer geringeren Stromstärke, folglich kleinerer Dynamotype auskommen wird.

Die Klemmenspannung der Dynamo muss derart gewählt werden, dass sie unter Berücksichtigung des Spannungsabfalles in den Leitungen bei der höchsten Stromleistung ungefähr $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Volt höher ist als die erforderliche höchste Spannung eines Bades beträgt.

Um die Wahl einer geeigneten Dynamo an einem Beispiele zu erläutern, sei angenommen, dass

ein Nickelbad	**mit**	**einer**	**Warenfläche**	**von 50**	**qdm**
ein cyankal. Kupferbad	„	„	„	„ 30	„
ein Messingbad	„	„	„	„ 40	„
„ **Silberbad**	„	„	„	„ 10	„

mit Strom zu speisen sei.

Die normalen Stromdichten und die Spannungen, welche die einzelnen Bäder erfordern, finden sich bei diesen angegeben; wir finden dort, dass die Stromdichte für Vernickelung von Messing ca. 0,4 Amper beträgt, die Spannung 2,5 Volt ist; Verkupferung braucht 0,35 Amper und 3,0 bis 3,5 Volt; Vermessingung ebenfalls 0,35 Amper und 3,0 bis 3,25 Volt, während für Versilberung durchschnittlich 0,2 Amper und 1 Volt erforderlich ist. Das ergibt:

für Nickelbad	**50 qdm**	**× 0,4 Amper**	**= 20 Amper**
„ Kupferbad	**30 „**	**× 0,35 „**	**= 10,5 „**
„ Messingbad	**40 „**	**× 0,35 „**	**= 14 „**
„ Silberbad	**10 „**	**× 0,2 „**	**= 2 „**
			46,5 Amper

Es sind also 46,5 Amper zum gleichzeitigen Betriebe dieser vier Bäder erforderlich und man wird eine Dynamo von 50 Amper Stromstärke und 4 Volt Klemmenspannung wählen, da unter Berücksichtigung eines zulässigen Spannungsabfalles in der Leitung von $10\% = 0,4$ Volt noch 3,6 Volt verfügbar sind, während die grösste erforderliche Spannung 3,5 Volt beträgt.

Da die verschiedenen Bäder einer grösseren Anstalt verschiedenen Widerstand besitzen, auch nicht immer mit gleichen Warenflächen besetzt werden können, so muss der Betrieb derselben in Parallelschaltung erfolgen. Es bedingt dies, dass für jedes einzelne mit niedrigerer Spannung arbeitende Bad durch einen vorgeschalteten Widerstand, der Hauptstromregulator oder Badstromregulator genannt wird, die überschüssige Spannung, wie sie in der Hauptleitung vorhanden ist, vernichtet werden kann; es müssen daher so viele Hauptstromregulatoren vorhanden sein als Bäder sich vorfinden und die Regulatoren müssen genau für die erforderliche Wirkung berechnet und konstruiert werden. Im oben angeführten Beispiele müssen also die Badstromregulatoren bei einer Stromspannung von 3,6 Volt in der Hauptleitung

für das Nickelbad	**20 Amper**	**durchlassen**	**und 1,1 Volt**	**vernichten,**
„ „ Kupferbad	**10,5 „**	**„**	**„ 0,6 bis 0,35 V.**	**„**
„ „ Messingbad	**14 „**	**„**	**„ 0,6 „ 0,35 „**	**„**
„ „ Silberbad	**2 „**	**„**	**„ 2,6 Volt**	**„**

Da jede Vernichtung von Spannung einen wirtschaftlichen Verlust bedeutet, so folgt, dass man die Klemmenspannung einer Dynamo nicht höher wählen wird, als eben nötig ist, bez. dass man die Klemmenspannung der Dynamo durch den Nebenschlussregulator (Seite 93) auf die zulässige niedrigste Grenze herabregulieren wird. Auf dieser Grenze muss die Klemmenspannung konstant gehalten werden, es muss also, wenn sich die Elektrodenflächen in den Bädern ändern, wodurch eine Änderung in der Klemmenspannung eintritt, stets mittels des Nebenschlussregulators wieder auf die bewusste Klemmenspannung einreguliert werden. Geschähe dies nicht und stiege die Klemmenspannung bedeutend höher, so sind

die für die Vernichtung einer bestimmten Spannung berechneten Badstromregulatoren nicht mehr imstande ihren Zweck zu erfüllen. Wir ersehen aus Vorstehendem wiederum, wie notwendig die Einschaltung von Spannungsmessern für galvanische Anstalten ist, um stets über die an den Bädern herrschende Spannung unterrichtet zu sein und erforderlichenfalls dieselbe korrigieren zu können.

Wegen des wirtschaftlichen Verlustes, der mit der Vernichtung überschüssiger Spannung verbunden ist, kann es Gegenstand der Erwägung sein, ob man für grössere Betriebe nicht besser tut, mehrere Dynamos mit verschiedener Klemmenspannung statt einer einzigen Dynamo mit der für die höchste Badspannung erforderlichen Klemmenspannung zu verwenden. Angenommen z. B., dass in einer grösseren galvanischen Anlage neben Nickel- Messing- und

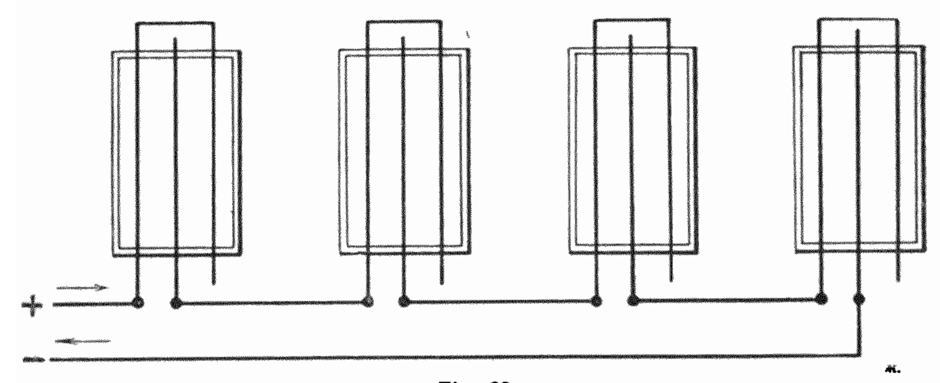


Fig. 68.

cyankal. Kupferbädern, die eine Klemmenspannung bis $3^1/_2$ Volt erfordern können, auch eine grössere Anzahl Silber-, Zinn- und saure Kupferbäder für Kupfergalvanoplastik (mit Ausnahme derjenigen für Schnellgalvanoplastik) vorhanden seien, für die eine Klemmenspannung von 2 Volt vollauf genügt, so ist es unbedingt rationeller für die erstgenannten Bäder eine besondere Dynamo mit 4 Volt, für die letztgenannten Bäder eine Dynamo mit 2 Volt Klemmenspannung zu verwenden.

Eine weitere Erwägung für die Wahl der Klemmenspannung bildet die Frage, ob von der Dynamo eine oder mehrere Akkumulatorenzellen geladen werden sollen, worauf später zurückgekommen werden wird.

Während bei der Parallelschaltung der Bäder jedes Bad für sich von der Hauptleitung aus seine Stromzuführung erhält

(Fig. 53 und 69) und diese Parallelschaltung stets dann erforderlich ist, wenn Bäder verschiedener Natur, mit ungleichem Widerstande und mit ungleichen Elektrodenflächen angeschlossen sind, können Bäder, welche eine gleiche oder annähernd gleiche Stromstärke erfordern hintereinander, in Serie, geschaltet werden. Das Prinzip der Serienschaltung von Bädern ist durch Fig. 68 zur Anschauung gebracht.

Der Strom tritt durch die Anoden des ersten Bades in den Elektrolyten ein, durchfliesst ihn und tritt durch die Warenleitung aus, geht von hier durch die Anoden des nächsten Bades an die Waren desselben u. s. f. bis er durch die Warenleitung des letzten Bades zur Stromquelle zurückkehrt.

Es müssen also für die Serienschaltung der Bäder Dynamos gewählt werden, deren Klemmenspannung höher ist als die Summe der Spannungen aller hintereinander geschalteten Bäder. Dagegen erfordern die hintereinander geschalteten Bäder keine grössere Stromstärke als wie sie ein einziges Bad für sich beansprucht. Angenommen, es seien 4 Bäder hintereinander geschaltet, jedes mit 100 qdm Kathoden- und Anodenfläche besetzt, die Badspannung eines Bades betrage 1,25 Volt, die Stromdichte 2 Amper. Es sind dann erforderlich für ein Bad $100 \times 2 = 200$ Amper und 1,25 Volt, für 4 hintereinander geschaltete Bäder 200 Amper und $1{,}25 \times 4 = 5$ Volt.

Der Anschluss der Bäder, Regulatoren und Messinstrumente an eine Nebenschlussdynamo ist in Fig. 69 veranschaulicht, welche ohne weitere Erläuterung verständlich ist. Die zwei Bäder sind parallel geschaltet, jedes derselben ist mit einem Badstromregulator versehen, während die Dynamo durch den Nebenschlussregulator reguliert wird.

Parallelschaltung und Serienschaltung von Dynamomaschinen. Bei Anlage einer grösseren galvanischen Anstalt kann die Frage in Erwägung gezogen werden müssen, ob es sich nicht empfiehlt statt einer grösseren, den ganzen Strombedarf auch in Zeiten voller Beschäftigung deckenden Dynamomaschine zwei kleinere Dynamos von je der halben Leistung aufzustellen. Die Gegenwart von zwei Dynamos gestattet bei einer Reparatur der einen Maschine, z. B. beim Aufziehen eines neuen Kollektors wenigstens mit der zweiten Dynamo den Betrieb teilweise fortführen zu können und dadurch einer gänzlichen Betriebsunterbrechung vorzubeugen. Zur Zeit eines schwächeren Geschäftsganges wird man dann überhaupt

Schaltungsskizze für Nebenschlussdynamos.

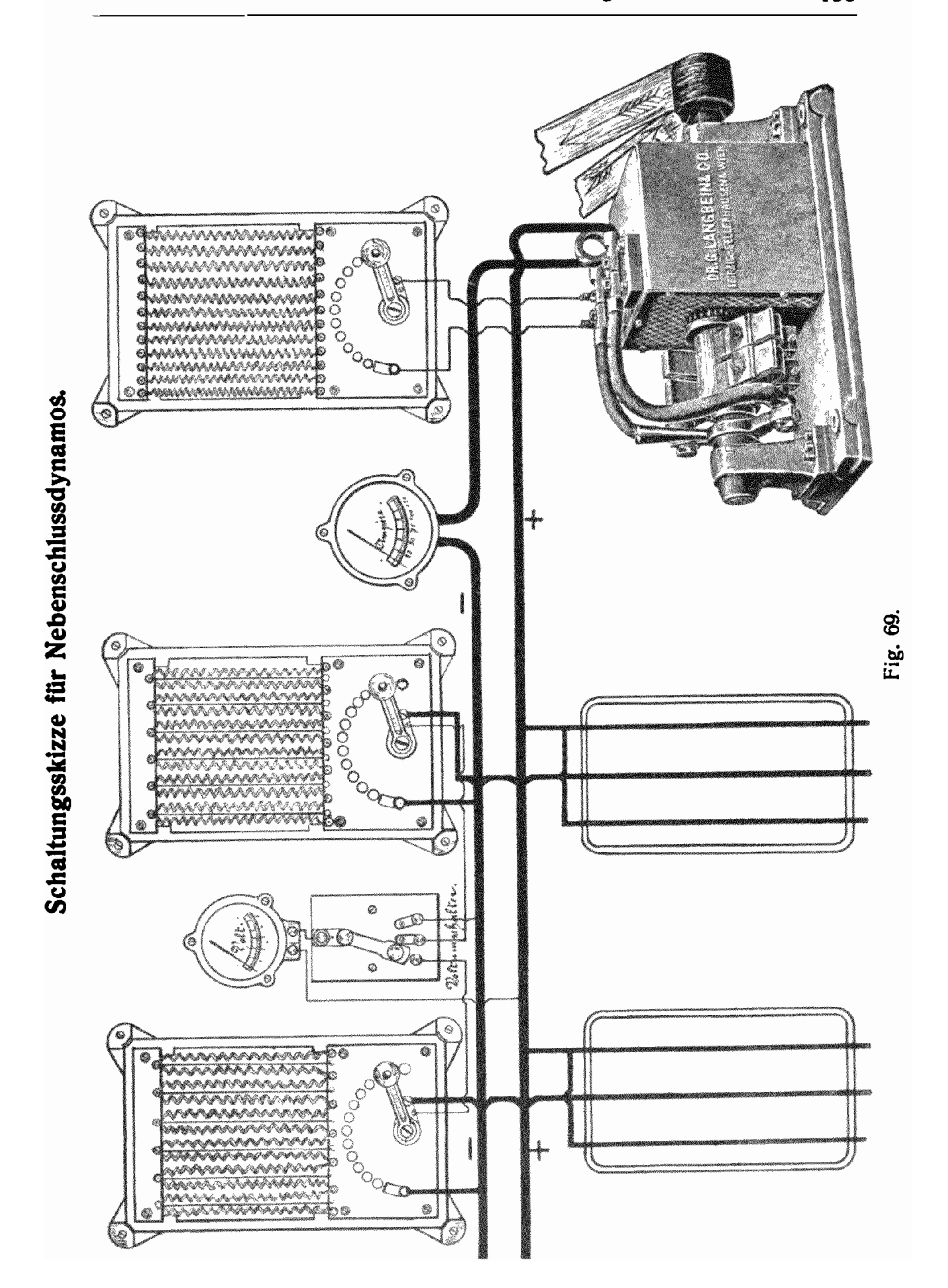


Fig. 69.

nur mit einer Maschine arbeiten. Im Falle der Aufstellung von 2 Dynamos wird natürlich die Hauptleitung den erforderlichen Querschnitt bekommen müssen, der der Gesamtstromstärke beider Dynamos entspricht.

Es ereignet sich aber auch sehr oft, dass mit der Zeit ein grösserer Strombedarf infolge Vergrösserung der galvanischen Anlagen durch Vermehrung der Bäder eintritt; es handelt sich dann darum, die vorhandene Dynamo durch eine neue von grösserer Leistung zu ersetzen, wobei aber oftmals die Verwertung der gebrauchten Dynamo, besonders wenn sie veralteter Konstruktion ist, Schwierigkeiten bereitet, oder durch Aufstellung einer zweiten Dynamo das Strom-Manko zu ergänzen. In solchem Falle wird man, wenn man nicht etwa die Bäder in Gruppen teilt und die eine Gruppe durch die eine Dynamo, die andre Gruppe durch die zweite Dynamo mit Strom versorgen, sondern beide an eine gemeinsame Hauptleitung anschliessen will, zunächst die letztere auf einen Querschnitt bringen müssen, der die Gesamtstromstärke beider Dynamos ohne erheblichen Spannungsabfall zu transportieren gestattet. Ob zu diesem Zwecke eine neue Leitung von entsprechendem grösseren Querschnitte zu legen ist, oder ob eine zweite Zusatzleitung, die mit der vorhandenen auf geeignete Weise verbunden wird, muss je nach den vorliegenden Verhältnissen entschieden werden und dem Installateur überlassen bleiben.

In einem wie im andren Falle erfordert die Parallelschaltung mehrerer Dynamos auf eine gemeinschaftliche Leitung die Vorsicht, dass zu einer im Betriebe befindlichen Dynamo die andere erst dann hinzugeschaltet wird, wenn letztere bis zu derselben Klemmenspannung erregt ist, welche die andere Dynamo liefert. Geschähe dies nicht, so würde von der Hauptleitung der höher gespannte Strom der im Betriebe befindlichen Dynamo nach der zweiten fliessen, die erste Dynamo wäre also durch die Bürsten, Kollektor und Anker der anderen Dynamo kurz geschlossen, es würde kein Strom in die Bäder gehen, dagegen würde die zweite Dynamo als Motor laufen. Um dies zu verhindern muss zwischen jeder Dynamo und der Hauptleitung ein Ausschalter angebracht sein. Liefert die eine Dynamo bereits Strom, so muss die zweite Dynamo bei offenem Ausschalter zuerst in Betrieb gesetzt werden bis deren Spannungsmesser die gleiche Spannung, welche die andere Dynamo besitzt, erzeugt; erst dann ist der Ausschalter zu schliessen und mittels des Nebenschlussregulators die gewünschte Stromstärke zu er-

zeugen. Es ist einleuchtend, dass sich zur Parallelschaltung nur Dynamos eignen können, welche eine gleiche Klemmenspannung liefern, während eine Verschiedenheit in der Leistung an Stromstärke kein Hindernis bildet.

Die gleichnamigen Pole der verschiedenen Maschinen müssen natürlich an eine und dieselbe Leitung angeschlossen sein.

Die Serienschaltung von Dynamos kann erforderlich werden, wenn Bäder eine grössere Spannung brauchen, als sie eine einzelne Maschine liefern kann, wie es z. B. bei Hintereinanderschaltung von Bädern der Fall ist. Zur Serienschaltung eignen sich nur Dynamos, welche bei gleicher Klemmenspannung die gleiche Stromstärke liefern. Diese Schaltung erfolgt auf die Weise, dass der + Pol der einen Dynamo mit dem — Pole der anderen verbunden wird, also in gleicher Art, wie Elemente und Akkumulatoren in Serie geschaltet werden.

Die Serienschaltung von Dynamos kann auch angewendet werden, wenn Bäder vorhanden sind, welche hohe Spannung erfordern, z. B. für Massengalvanisierung im Schaukelapparate (siehe später) während gleichzeitig Bäder von derselben Stromquelle gespeist werden sollen, welche eine wesentlich niedrigere Spannung benötigen.

In solchem Falle ist es ratsam, die Leitungen nach dem Dreileitersystem herzustellen. Man zweigt eine Leitung vom + Pole der einen Dynamo, die zweite Leitung vom — Pole der zweiten Dynamo und die dritte Leitung, Mittelleiter genannt, von der Verbindungsstelle der in Serie geschalteten Dynamos ab. Zwischen dem letztgenannten Mittelleiter und einem Aussenleiter ist die niedrigere Spannung, wie sie eine Dynamo liefert, vorhanden, zwischen den beiden Aussenleitern dagegen die Summe der Spannungen beider Dynamos und man wird daher zwischen die Aussenleiter diejenigen Bäder schalten, welche die hohe Spannung erfordern, zwischen einen Aussenleiter und den Mittelleiter aber jene Bäder mit niedrigem Spannungsbedarfe.

Grundriss-Disposition einer Anlage mit Dynamomaschine. Auf Seite 162 ist eine solche in der einfachsten Form dargestellt; die Messinstrumente sind weggelassen, um die Skizze übersichtlicher zu machen. Die Einschaltung derselben ergibt sich aus dem im vorigen Abschnitte Angeführten und aus der Schaltungsskizze Fig. 69.

2.
3.
4.
1.
5.
6.
7.
8.
−
+
Zn.
Ni.
Ni.
NN1.
Ku.
Mg.
S.K.
Si.
Go.
W.
T.
9.
10.
9.
11.
12.
11.
12.
14
L.
H.W.
Sp.
13.
1 : 50.

Fig. 70.

NN1 stellt eine dynamo-elektrische Maschine älterer Konstruktion dar. Der in die Leitung eingeschaltete Nebenschlussregulator zur Maschine ist durch *1* angedeutet und befindet sich an der Wand festgeschraubt. Die durch — und + kenntlich gemachte Hauptleitung liegt an der Wand, von dieser durch eine Holzunterlage getrennt, und besteht aus Stangen aus reinem Kupfer von einem der Stromstärke entsprechenden Durchmesser, die untereinander durch Muffen aus Messing mit Schrauben und Verlöten verbunden sind. Von dem Warenpol und Anodenpol der Maschine führt an die Waren- und Anodenleitung je eine Kupferstange oder Kabel von gleichem Durchmesser, die, an einem Ende zu einer flachen Öse gebogen, unter die Polschrauben der Maschine festgeklemmt oder in die Polschuhe eingelötet werden, während die anderen Enden in die zweite Bohrung der Verbindungsklemmen, welche sich auf jeder Leitung festgeschraubt finden, gesteckt, festgeschraubt und verlötet werden. Rechts und links von der Maschine sind in Parallelschaltung die Bäder aufgesfellt, und zwar bedeutet *Zn:* Zinkbad, *Ni Ni:* Nickelbäder, *Ku:* Cyankupferbad, *Mg:* Messingbad, *S. K.:* Saures Kupferbad (Galvanoplastik), *Si:* Silberbad und *Go:* Goldbad. Jedes der erstgenannten fünf Bäder besitzt seinen eigenen Stromregulator, welche die Nummern 2, 3, 4, 5, 6 tragen; dagegen ist der Strom, ehe er zum sauren Kupferbad und zum Silber- und Goldbad gelangt, durch zwei Stromregulatoren (7 und 8) geleitet. Da diese Bäder nur einen Strom von geringer elektromotorischer Kraft erfordern, ist die Hintereinanderschaltung von zwei, in manchen Fällen sogar drei und vier Regulatoren erforderlich, wenn man nicht vorzieht, diese Bäder mit einer besonderen Maschine von geringerer Klemmspannung zu speisen. Aus Fig. 70 geht hervor, dass der durch die Regulatoren 7 und 8 abgeschwächte Strom zur Speisung des sauren Kupfer-, Silber- und Goldbades gemeinschaftlich dient; man darf daher immer nur ein Bad zur Zeit arbeiten lassen, andernfalls müsste jedes Bad mit so viel Regulatoren versehen sein, als zur Reduktion der Spannung erforderlich ist. Das Goldbad ist in der Skizze wegen Raummangels an das Silberbad angeschlossen; da aber beide Bäder ungleichen Widerstand besitzen, wird man zur Zeit immer nur mit einem Bade arbeiten.

L stellt einen Laugenkessel dar, der den Zweck hat, die mit Schleif- und Polierschmutz und Öl verunreinigten Gegenstände einer Vorreinigung mit heisser Ätzkali- oder Natronlauge zu unterwerfen. Für grössere Anstalten mit Dampfbetrieb empfiehlt sich die Anwendung eines doppelwandigen Kesselchens, bei welchem der Dampf in

den durch die zwei Wände gebildeten Raum strömt und die Lauge erhitzt, ohne sie zu verdünnen; zu gleichem Zwecke kann man auch am Boden des Kessels eine Dampfschlange anbringen. Selbstredend kann die Erhitzung auch durch direkte Flamme bewirkt werden. Statt der Vorreinigung durch starke Ätzlauge, welche das Öl verseift, kann man auch die Waren mit Benzin, Terpentin oder Petroleum abbürsten; die Hauptsache ist dabei immer die, dass der grösste Teil des Fettes und Schmutzes entfernt wird, damit die letzte Entfettung, welche mit Kalkbrei bewirkt wird, nicht zu viel Mühe und Zeit erfordert. Es empfiehlt sich auch, die Waren, sofort nachdem sie geschliffen sind, auf eine oder die andere Weise zu reinigen, da der einmal hart gewordene Schmutz, der mit dem Öl eine Art festen Kitt bildet, schlecht aufweicht und schwer zu entfernen ist.

Den zur weiteren Reinigung dienenden Entfettungstisch haben wir auf Seite 148 bereits beschrieben und in Fig. 67 abgebildet.

Zwischen Laugenkessel *L* und dem Entfettungstische in Fig. 70 befindet sich ein Gestell (*14*), welches zur Aufnahme von verschieden gebogenen und verschieden grossen Haken aus Kupfer- oder Messingdraht, zum Anhängen der Waren, dient.

Das vor der Maschine befindliche, mit Wasser gefüllte Reservoir *W* dient dazu, um entfettete und dekapierte Waren aus der Hand legen zu können, wenn aus irgend einem Grunde die Ware nicht sofort ins galvanische Bad gehangen werden kann, z. B. wenn das Bad noch nicht entleert ist, oder wenn man gleichzeitig mehr Waren auf einmal ins Bad bringen will.

HW stellt das Heiss-Wasser-Gefäss dar, in dem die galvanisierte Ware auf die Temperatur des heissen Wassers erwärmt wird, damit sie beim darauffolgenden Abreiben in dem Sägespänkasten *Sp* schnell trocknet. Eisen- und Stahlwaren trocknet man schliesslich vor dem Polieren des Niederschlags noch in dem durch Dampf oder direktes Feuer geheizten Trockenschrank *T* (Fig. 70) scharf aus. In dieser Skizze erscheint der Trockenschrank durch eine Dampfschlange erhitzt, deren Fortsetzung in das Heisswassergefäss mündet und dieses im Sieden erhält. Letzteres ist mit Überlaufrohr versehen, um das kondensierte überschüssige Wasser abzuleiten. Selbstverständlich sind in der Anordnung dieser Gefässe und Apparate eine Unmasse Variationen möglich und wird man sich meistens nach den lokalen Verhältnissen zu richten haben.

Rechnet man nun noch zum Inventar des Galvanisierraumes einen grossen Tisch (*13*), auf dem das Sortieren, Anbinden der Ware an die Kupferdrähte und Abbinden besorgt wird, sowie einige in Fig. 70 nicht skizzierte Regale, so wird man alles Nötige besitzen, um ohne Störung arbeiten zu können.

Schalttafeln. In der Skizze Fig. 70 ist der zu jedem Bade gehörige Stromregulator in nächster Nähe des Bades an die Wand befestigt, was den Vorteil hat, dass der Galvaniseur direkt nach dem Einhängen von Waren die Regulierung bequem vom Bade

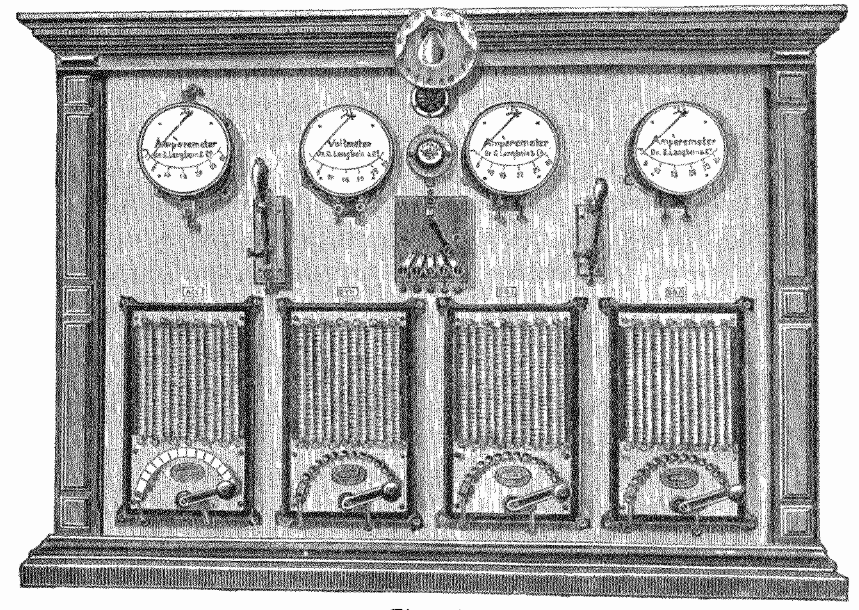


Fig. 71.

aus bewerkstelligen kann. Man kann aber auch die Regulatoren und Messapparate, sowie Aus- und Umschalter zusammen nebeneinander auf einer Schalttafel anbringen, man wird dann aber, wenn sehr viele Bäder vorhanden sind, mehrere solcher Schaltbretter anordnen, damit der Galvaniseur nicht genötigt ist, von den Bädern zum Schaltbrette zu grosse Entfernungen zurückzulegen.

Die obige Abbildung zeigt ein solches Schaltbrett, auf welchem der Nebenschluss-Regulator der Dynamo, der Regulator für den Akkumulator, zwei Regulatoren für zwei Bäder, drei Amperemeter, ein Voltmeter mit Voltumschalter, Stromrichtungszeiger, sowie Hebelausschalter um die Maschine, wie auch den

Akkumulator ein- oder ausschalten zu können, montiert sind. Die Leitungen und Verbindungen befinden sich aus Schönheitsrücksichten auf der Rückseite der Schalttafel.

Für die Schalttafeln verwendet man am besten Marmorplatten mit einer Holzeinfassung; Marmor oder Schiefer ist unbedingt erforderlich, wenn auf die Schalttafeln gleichzeitig die Anlasser für die Elektromotoren der Aggregate montiert werden. Würde man Schalttafeln aus Holz für die Anlasser verwenden, so läge wegen der Erhitzung, welche die Spiralen u. U. erleiden eine Gefahr der Entzündung nahe, dagegen sind hölzerne Schaltbretter für die Montierung von Messinstrumenten und Regulatoren, welche keiner besonderen Erhitzung unterliegen, zulässig.

Alle Angaben und Vorschriften, die im Abschnitte „Galvanische Einrichtungen mit Elementen“ über die Stromregulierung, Messinstrumente, Leitungen, Wannen für galvanische Lösungen, die Leitungsarmatur u. s. w. gemacht sind, gelten selbstverständlich auch für die galvanischen Einrichtungen mit Dynamos und bitten wir an der betreffenden Stelle nachzulesen.

C. Galvanische Einrichtungen mit Akkumulatoren.

In den seltensten Fällen wird eine elektrolytische Anlage vom Akkumulator allein betrieben werden.

Grössere galvanische Anstalten und besonders solche, welche galvanische Niederschläge herstellen, die zu ihrer Fertigstellung viele Stunden erfordern, z. B. die Kupfergalvanoplastik, Nickelgalvanoplastik, die Gewichtsversilberung u. a., verwenden vorteilhaft neben der Dynamomaschine einen Akkumulator, um den Niederschlagsprozess während des Stillstandes der Betriebsmaschine über Mittag oder vor Beendigung des Niederschlages am Abend nicht unterbrechen zu müssen, was mehrfache Nachteile hinsichtlich der Güte des Niederschlages im Gefolge haben würde.

Aber auch für die nur kürzere Zeit dauernden Niederschlagsprozesse, z. B. die Vernickelung, bietet der Akkumulator Vorteile durch Ermöglichung einer besseren Ausnützung der Arbeitskräfte. Nehmen wir z. B. an, dass zur soliden Vernickelung von Fahrradteilen diese $1^1/_2$ Stunde im Bade verweilen sollen, die Dampfmaschine aber um 12 Uhr mittags still gestellt wird, somit auch die Dynamo zum Stillstande kommt, so können von $^1/_2$11 Uhr ab keine Waren mehr ins Bad gehängt werden, weil sie bis zur Mittagspause nicht fertig

vernickelt werden können, eine Unterbrechung dieses Prozesses aber vermieden werden muss. Kann jedoch über Mittag ein Akkumulator zur Speisung der Bäder in Tätigkeit treten, so können die Bäder bis zum Beginne der Mittagspause mit Waren beschickt und bei Wiederbeginn der Arbeit fertig vernickelt den Bädern entnommen werden. Das Gleiche kann am Abende geschehen, und man kann also durch Verwendung des Akkumulators die Produktionsfähigkeit einer galvanischen Anlage wesentlich erhöhen.

Beabsichtigt man in dieser Weise sich den Akkumulator dienstbar zu machen, so wird man die Dynamo entsprechend grösser wählen, um neben der Niederschlagsarbeit durch direkten Strom von der Dynamo gleichzeitig den Akkumulator laden zu können, und es richtet sich die Grösse, bez. die Leistungsfähigkeit des letzteren nach den einschlägigen Verhältnissen der galvanischen Anlage.

Überall da, wo der Strom mittels eines Aggregates oder eines Umformers, die aus einer Centrale gespeist werden, erzeugt wird, erübrigt sich die Anschaffung eines Akkumulators, da ja in solchem Falle der Betriebsstrom beständig zur Verfügung steht und folglich die Elektromotoren und Umformer Tag und Nacht laufen können.

Statt die Bäder und den Akkumulator gleichzeitig von einer grösseren Dynamo mit Strom zu speisen, lassen sich natürlich auch 2 Dynamos verwenden, von denen die eine auf die Bäder, die andere auf den Akkumulator arbeitet. Die Anlage im erstgenannten Sinne ist billiger und wir geben ihr aus verschiedenen anderen, hier nicht näher zu erörternden Gründen den Vorzug.

Schaltung. In Fig. 72 findet sich ein Schema der Schaltung einer solchen kombinierten Anlage abgebildet. Es ist angenommen, dass nur eine Akkumulatorzelle neben der gleichzeitigen Speisung eines sauren Kupferbades zu laden sei und die Dynamo eine Klemmenspannung von 3 Volt besitze. Da das mit $2^1/_2$ bis $3^0/_0$ freier Schwefelsäure versetzte Kupferbad eine Spannung von 1 bis 1,5 Volt, eine Akkumulatorzelle für die Ladung maximal 2,7 Volt erfordert, ist die Klemmenspannung von 3 Volt vollkommen ausreichend wenn nicht durch zu lange und falsch dimensionierte Leitungen ein grösserer Spannungsabfall als $10^0/_0 = 0{,}3$ Volt auftritt.

Die Grösse der Leistung des Akkumulators richtet sich nach der Stromstärke, welche von ihm für eine gewisse Zeit abgegeben werden soll; wir sahen Seite 105, dass man den Wert Amperstärke $\times$ Stunden als die Amperstundenkapazität eines Akkumulators be-

zeichnet. Es fragt sich also, für welche Zeit der Akkumulator die Funktion der Dynamo bei Stillstand der letzteren übernehmen soll und welche Stromstärke während dieser Zeit vom Akkumulator an das Bad abgegeben werden muss. Ist nun diese Amperstunden-kapazität bekannt, wissen wir ferner, welche Maximalstromstärke

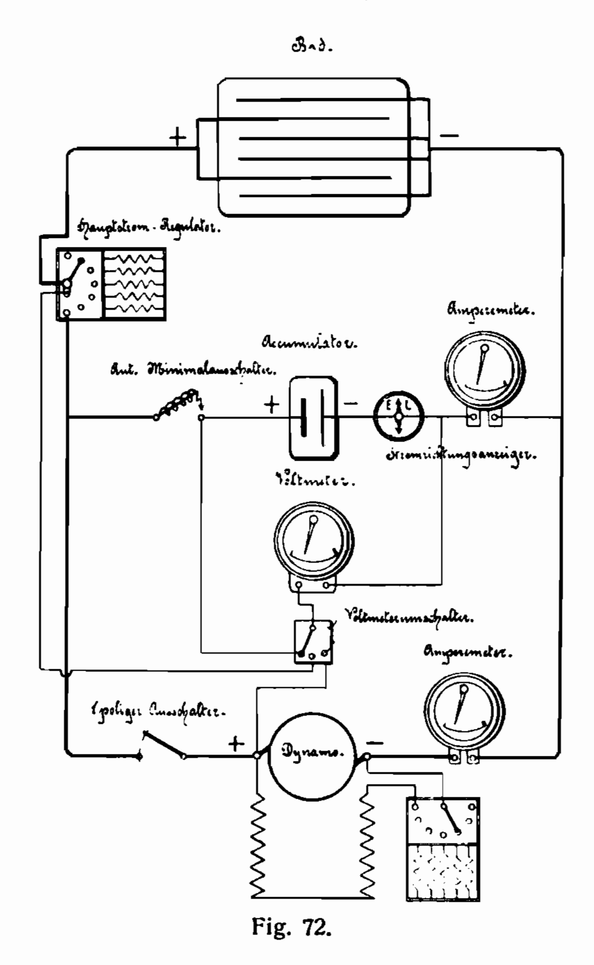


Fig. 72.

zur Speisung des Bades von der Dynamo erforderlich ist, so kennen wir auch die Stromstärke, welche die Dynamo besitzen muss.

Um dies an einem Beispiele zu erläutern, wollen wir annehmen, dass das Bad maximal 200 Amper erfordere, dass die Dynamo für 4 Stunden das Bad direkt speisen und gleichzeitig eine Zelle laden soll, welche auf das Bad nach Stillstand der Dynamo 2 Stunden lang mit 200 Amper entladen werden soll. Die Zelle muss demnach eine

Kapazität von 400 Amperstunden besitzen und um sie zu laden werden unter Berücksichtigung der Tatsache, dass für die Ladung mindestens 10% mehr Ladestrom erforderlich sind als dem Entladestrome entspricht 440 Amper eine Stunde lang, oder 220 Amper zwei Stunden lang oder 110 Amper vier Stunden lang gebraucht. Da die Dynamo an das Bad 200 Amper vier Stunden lang direkt abgeben soll, ehe sie still gesetzt wird, haben wir auch für die Ladung der Zelle vier Stunden Zeit zur Verfügung; die Dynamo wird daher eine Leistung von $200 + 110 = 310$ Amper haben müssen.

In Fig. 72 fliesst der positive Stromd er mit einem Nebenschlussregulator versehenen Dynamo durch einen einpoligen Ausschalter und den Hauptstrom- oder Badstromregulator zu den Anoden, wandert durch das Bad zu den Waren und kehrt zur Dynamo zurück, nachdem er ein in diese Leitung gelegtes Amperemeter passiert hat. Letzteres zeigt die Stromstärke an, welche die Dynamo zur Speisung des Bades und zur Ladung des Akkumulators liefert.

In die Leitung ist die Akkumulatorzelle parallel zur Dynamo geschaltet; die Zuleitung geht durch einen Minimalausschalter, welcher bei einem zufälligen Sinken der Spannung der Dynamo selbsttätig ausschaltet und dadurch verhindert, dass von der Zelle Strom nach der Dynamo fliesst. Ferner sind in die Akkumulatorleitung ein Stromrichtungsanzeiger und ein Amperemeter eingeschaltet; ersterer zeigt durch den Nadelausschlag an, ob die Zelle geladen oder entladen wird.

Der Betrieb einer solchen kombinierten Anlage gestaltet sich folgendermassen. Es wird die Dynamo in Gang gesetzt, der einpolige Ausschalter wird geschlossen und der Minimalausschalter ebenfalls; mittels des Nebenschlussregulators wird die Stromerzeugung der Dynamo derart geregelt, dass die Klemmenspannung zu Anfang der Ladung 2,5 Volt, gegen Ende der Ladung 2,7 Volt beträgt.

Durch den Hauptstromregulator wird die überschüssige Spannung des in das Bad fliessenden Stromes, im obigen Beispiele $2{,}7 - 1{,}5 = 1{,}2$ Volt vernichtet. Soll die Zelle auf das Bad entladen werden, so ist vor dem Stillstande der Dynamo der Minimalausschalter gegen eine selbsttätige Auslösung zu sichern, der einpolige Ausschalter zu öffnen und nach Stillstand der Dynamo ist der Entladestrom der Zelle mittels des Hauptstromregulators auf 1,5 Volt einzuregulieren. Der Voltmeterumschalter gestattet die Messung

der Klemmenspannung der Dynamo, der Spannung des Lade- und Entladestromes der Zelle, sowie derjenigen des ins Bad fliessenden Stromes.

In Fig. 73 ist das Schaltungsschema einer Anlage mit 2 Akkumulatorzellen dargestellt, welche erforderlich sind, wenn

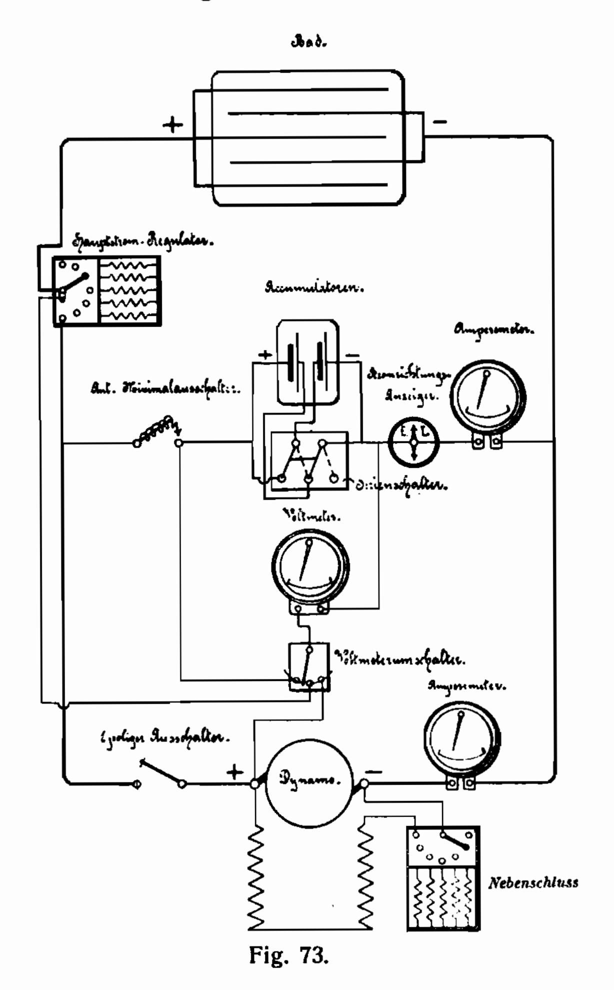


Fig. 73.

Bäder eine höhere Stromspannung als 1,8 Volt erfordern. Der hierbei zur Verwendung kommende Serienschalter oder Reihenschalter hat den Zweck, die 2 Zellen in Parallelschaltung laden zu können, wenn eine Dynamo zur Ladung verwendet wird, welche keine für die Ladung von zwei hintereinander geschalteten Zellen genügend hohe Klemmenspannung (5,2 bis 5,4 Volt) liefert, die zwei

Zellen dann aber in Serienschaltung zu entladen gestattet. Desgleichen gestattet der Serienschalter die Ladung der Zellen in Serienschaltung von einer Dynamo mit genügend hoher Klemmenspannung und Entladung der Zellen in Parallelschaltung auf Bäder, welche nicht über 1,8 Volt erfordern. Der Betrieb gestaltet sich im übrigen ganz gleich dem oben geschilderten für eine Anlage mit nur einer Zelle; zweckmässig ist es, vor den Zellen noch einen Stromregulator einzuschalten um den Ladestrom regulieren zu können. Über Behandlung der Akkumulatoren siehe S. 103.

Vorbereitung der Metallwaren.

Es ist bereits weiter oben angedeutet worden, dass die Vorbereitung der zu galvanisierenden Gegenstände eine mechanische und chemische ist und sollen daher beide getrennt betrachtet werden.

A. Die mechanische Behandlung vor dem Galvanisieren.

Sie besteht darin, dass den Waren, sofern sie nicht in ganz rohem Zustande galvanisiert werden sollen, was jedoch selten der Fall und tunlich ist, durch Kratzen eine reinere Oberfläche, oder durch Schleifen und Polieren eine glattere, glänzendere Oberfläche erteilt wird. Wir betonen hierbei gleich ausdrücklich, dass das Kratzen bereits galvanisierter Waren nicht als zur Vorbereitung derselben gehörig betrachtet werden kann, da jenes Kratzen in der Mitte des Galvanisierprozesses oder nach demselben stattfindet und nicht die Reinigung der Fläche des Grundmetalls, sondern eine Veränderung des galvanischen Niederschlages in mehr als einer Richtung bezweckt; es gelten daher unsere nachfolgenden Erörterungen nur dem Kratzen der noch nicht galvanisierten Waren. Über das Kratzen der galvanischen Niederschläge s. später.

Ferner haben wir für unsere Zwecke nur mit dem Schleifen in dem Sinne zu tun, als durch dasselbe rauhe Flächen durch Anwendung von Schleifpulvern grösserer Härte als das zu schleifende Metall besitzt, also durch Entfernung der unebenen Schichten geglättet werden; mit dem Schleifen im Sinne der Instrumentenschleiferei, die in erster Linie bezweckt, die Instrumente scharf schneidend zu machen, haben wir uns nicht zu befassen.

Wir wollen hier auf Grund unzähliger Anfragen, welche eine falsche Vorstellung von dem Galvanisierprozesse erkennen lassen,

anführen, dass der galvanische Niederschlag sich genau der Fläche des Grundmetalles entsprechend bildet. Ist diese durch Schleifen und Polieren vollständig eben gemacht, so wird sich auch der Niederschlag in gleicher Beschaffenheit zeigen; ist die Grundfläche dagegen rauh, wird der Niederschlag ebenfalls rauh ausfallen. Es ist daher eine falsche Vorstellung, wenn geglaubt wird, dass durch einen galvanischen Überzug eine rauhe Grundfläche in eine glänzende verwandelt werden kann und dass Poren oder Löcherchen im Grundmetalle durch Galvanisieren ausgefüllt werden können. Behufs Erzielung eines Niederschlages, dem durch Polieren der höchste Glanz erteilt werden soll, ist es unbedingt erforderlich, die Grundfläche, welche den Niederschlag erhalten soll, durch mechanische Behandlung in einen polierten Zustand zu bringen. Man geht hierbei nicht soweit, auf der Grundfläche einen Hochglanz herzustellen, aber immerhin doch soweit, um feine Risse, die einer späteren Hochglanzerzeugung nach dem Galvanisieren hinderlich sein würden, gänzlich zu entfernen.

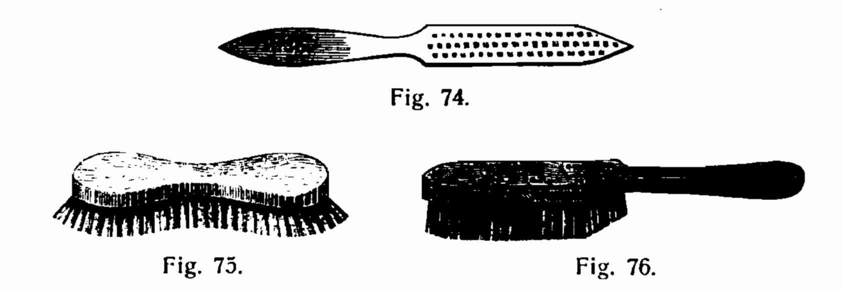


Fig. 74.

Fig. 75. Fig. 76.

Das **Kratzen** kann entweder vor Hand oder an der Kratz- (resp. Polier-) Maschine erfolgen. Im ersteren Falle bedient man sich je nach der Härte des zu kratzenden Metalles der Handbürsten aus mehr oder weniger hartem Stahl- oder Messingdraht. Die Bürsten können in den verschiedensten Formen hergestellt werden, von denen vorstehend die am meisten gebräuchlichen abgebildet sind.

Beim Kratzen empfiehlt es sich, die oberste harte und unreine Kruste (die Gusshaut, Glühspan oder Zunder) vorher durch Einlegen der Waren in eine Beize, deren Natur sich nach der Art des Metalls richtet (siehe Beizen) zu entfernen oder doch wenigstens zu erweichen, sodass die Kratzbürste in Gemeinschaft mit Sand, Bimssteinpulver oder Schmirgel die vollständige Entfernung des Un-

reinen oder Nichtmetallischen bewirken kann. Nur dann, wenn der Gegenstand nach dem Kratzen eine reine metallische Fläche zeigt, ist genug geschehen, andernfalls muss das Kratzen (Scheuern) fortgesetzt werden.

Beim Kratzen vor Hand legen sich die Drahtbündel leicht um, besonders wenn das Kratzen von ungeübter Hand ausgeführt wird, und es müssen die Drähte wieder gerade gestreckt werden, was man am leichtesten dadurch erreicht, dass man die Bürste in halb liegender Stellung über ein scharfes Reibeisen, wie sie in den Küchen in Gebrauch sind, öfter hin und her zieht. Hierbei entwirren sich die ineinander geknickten Drähte und stellen sich wieder gerade.

Grössere galvanische Anstalten sind darauf angewiesen, das Kratzen mittels auf der Drehbank oder der Poliermaschine festgeschraubter, rotierender Zirkularkratzbürsten vorzunehmen, da das saubere Kratzen vor Hand viele Mühe und Zeit erfordert. Als Zirkularkratzbürsten verwendet man runde Holzscheiben, in die je nach Erfordernis die Drahtbündel in 1—6 und mehr Reihen Breite eingezogen sind (Fig. 77) und die auf die Spindel der Drehbank u. s. w. festgeschraubt oder festgekeilt werden.

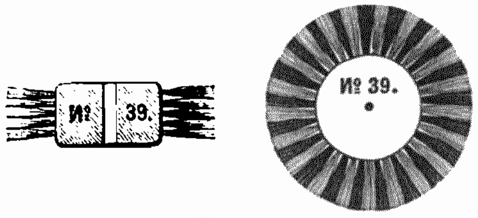


Fig. 77.

Solche Zirkularkratzbürsten mit Holzkörper eignen sich aber auch besser zum Kratzen der Niederschläge als zum Reinigen der Grundfläche, weil hierbei meist ein energischerer Druck angewendet wird, infolgedessen die Bündel sich umlegen, bei sprödem Drahte auch wohl ganz wegspringen. Wir geben daher einer Zirkularkratzbürste, die man sich immer leicht selbst wieder mit neuen Drahtbündeln beziehen kann und folgendermassen beschaffen ist, den Vorzug für alle Kratzarbeit, die behufs Reinigung der Waren ausgeführt wird. Eine runde Eisenscheibe von 3 mm Stärke und 15 bis 20 cm Durchmesser bohrt man im Zentrum so weit aus, dass sich die Scheibe bequem auf die Spindel der Poliermaschine oder Drehbank stecken lässt; in einem Abstande von 5—8 mm von der Peripherie der Scheibe bohrt man Löcher von 2—3 mm Durchmesser derart, dass zwischen je zwei Löchern ein Abstand von 4 mm bleibt. Durch die Löcher steckt man Drahtbündel aus ungefähr 10 cm langen Drähten, biegt die auf beiden Seiten gleich

weit herausstehenden Bündel nach der Peripherie zu um und legt auf jede Seite der Eisenscheibe je eine 8—10 mm starke Holzscheibe, deren an die Eisenscheibe sich anlegende Fläche an der Peripherie so weit halbrund abgedreht ist, dass die Holzscheiben beim Aufschrauben auf die Spindel nur ganz leicht gegen die Drahtbündel pressen und letztere beweglich bleiben. Diese auf angegebene Weise auf die Spindel befestigte Zirkularkratzbürste lässt man in der Minute 1800—2000 Touren machen; die Bündel stehen infolge der Zentrifugalkraft sehr starr, ohne jedoch bei zu starkem Drucke wegzuspringen, da sie beweglich bleiben und einem zu starken Drucke folglich sich entziehen können; man kann die Drahtbündel bis aufs äusserste abnutzen und in weniger als einer halben Stunde einen neuen Bezug fertigstellen.

Noch einfacher gestaltet sich die Herstellung der Zirkularkratzbürsten, wenn man den aus Metall hergestellten Bürstenkörper welcher später unter „Schleifbürsten“ beschrieben ist, verwendet und in diesen die in Blechhülsen gefassten Drahtbüschel einsetzt.

Häufig wird der Fehler begangen, dass die Ware mit einem übermässig scharfen Drucke gegen die Drahtbürsten gepresst wird; dies ist ganz zwecklos, denn nur die scharfen Spitzen der Drähte sollen in Tätigkeit treten und wirken, während die seitlichen Flächen der Bündel so gut wie nichts von der Ware wegnehmen.

Sandstrahlgebläse. Grössere galvanische Anstalten, welche Artikel aus Stahl, Schmiede- oder Gusseisen ohne vorheriges Schleifen galvanisieren, verwenden mit Vorteil statt der Zirkularkratzbürste ein Sandgebläse. Waren mit sehr grossen Vertiefungen, welche letzteren man mit der Kratzbürste nicht treffen kann, sowie kleine Artikel, die man nicht gut mit der Hand fassen und gegen die rotierenden Kratzbürsten halten kann, sind fast allein nur durch ein Sandgebläse in einen für den Galvanisierprozess genügenden Zustand der metallischen Reinheit überzuführen.

Während aber die rotierenden Kratzbürsten den Waren einen gewissen, wenn auch nicht grossen Glanz erteilen, erhalten die Metallteile durch das Sandgebläse einen matten Schein, sie werden mattiert, und benutzt man das Gebläse häufig auch zum Mattieren von glänzenden Oberflächen in ihrer ganzen Ausdehnung, oder um Kontraste, z. B. matte Zeichnungen auf glänzendem Grunde oder umgekehrt, hervorzubringen.

In Fig. 78 ist ein solches Sandgebläse älterer Konstruktion dargestellt. Der gepresste Wind des Gebläses, dessen Druck dem einer mindestens 470 mm hohen Wassersäule gleich sein muss, tritt durch das Gebläserohr *A* in eine horizontal durch die Maschine laufende Düse ein, reisst dort einen in den ausströmenden Wind fallenden Sandstrahl mit sich fort und schleudert denselben auf die unter der Düse befindlichen Waren. Diese werden auf Blechplatten oder in Blechkasten gelegt, die in ganz langsamem Tempo unter der Düse vorbeigeführt werden, welche Bewegung durch die

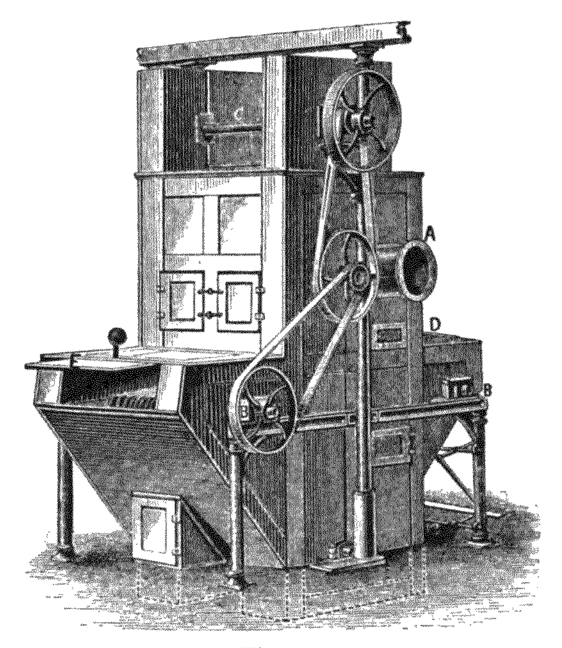


Fig. 78.

Wellen *B B* unter Benutzung von Gummigurten geschieht. Zur Verhütung des Staubes ist die Maschine mit einem Blech- oder Holzmantel versehen, der durch einige Fenster einen Einblick in den inneren Blaseraum gestattet. Der verblasene Sand sammelt sich in einem Kasten und wird durch einen Elevator wieder ins obere Sandreservoir befördert.

Für kleinere galvanische Anstalten sind Sandstrahlgebläse empfehlenswert, bei denen der mit der Hand gehaltene Gegenstand unter Drehen und Wenden desselben dem Sandstrahle ausgesetzt wird.

In neuerer Zeit sind Dampfstrahl-Sandgebläse konstruiert worden, deren Wirkung auf demselben Prinzipe beruht, nur dass statt des gepressten Windes ein Dampfstrahl verwendet wird, dessen Wirkung noch eine rapidere ist.

Scheuern. Um kleinen Massenartikeln eine rein metallische Oberfläche zu erteilen, finden auch die sog. Scheuermühlen oder Scheuertrommeln häufig Anwendung. Es sind dies meistens prismatische Kästen aus sechs bis acht zusammengefügten starken Pfosten, die durch eiserne Bänder zusammengehalten werden; durch die auf den prismatischen Kasten fest aufgeschraubten Seitenwände geht die horizontale Welle, welche die langsam drehende Bewegung des Kastens hervorbringt und die an ihren Enden in zwei Bocklagern läuft. Durch das in einem der Pfosten angebrachte Mannloch mit durch Keile verschliessbarem Deckel bringt man die Waren nebst scharfem Sande oder Schmirgel in das Innere des Kastens und setzt diesen nach Dichtung des Deckels in eine langsame Drehung (12—20 Umdrehungen per Minute), wodurch sich die Waren aneinander und durch den Sand blank scheuern.

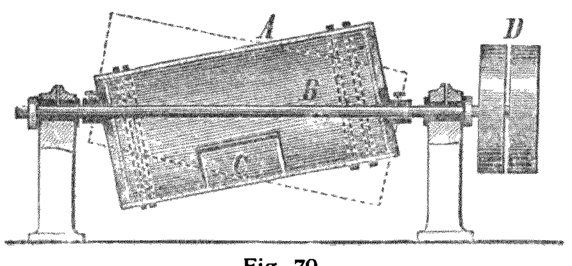



Fig. 79.

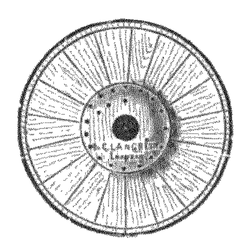

Fig. 80.

Fig. 79 zeigt eine recht praktische Konstruktion einer Scheuer- oder Poliertrommel, bei welcher eine beständige Lageveränderung des Inhaltes erfolgen muss. Die Trommel *A*, aus Holz oder Eisen, ist schräg auf der Welle *B* gelagert; die Waren werden durch die Tür *C* in die Trommel gefüllt und letztere wird durch eine Handkurbel oder durch einen Treibriemen mittels der Riemenscheibe *D* in Drehung gesetzt. Alle Teile der Trommel beschreiben hierbei Ellipsen, die Wandungen der Trommel werden bald gehoben (durch die punktierten Linien angedeutet), bald gesenkt, sodass die im Innern der Trommel befindlichen Gegenstände in fortwährender Bewegung sind und sich aneinander reiben müssen. Man kann solche Trommel nicht nur zur Vorreinigung gebrauchen, sondern auch zum

Polieren der Waren, wenn man gleichzeitig mit den Objekten ein geeignetes zartes Polierpulver mit Öl, Wasser oder dergl. in die Trommel bringt und für einen dichten Verschluss der Tür *C* sorgt.

Schleifen. Zum Schleifen der Waren für den Galvanisierungsprozess bedient man sich fast ausschliesslich der Holzscheiben mit Lederbezug, der mit Schmirgel der verschiedenen Körnungen beleimt wird. Die Tourenzahl der Schleifscheiben von 4—500 mm Durchmesser soll 1600 bis höchstens 1800 per Minute betragen. Die massiven Schmirgelräder, so vorzüglich sie sich zum Abschleifen von Gussnähten, oder auch zum Façonschleifen eignen, sind für unsere Zwecke meist nicht oder höchstens nur zum Vorschleifen zu verwenden.

Die Holzscheiben werden aus gut getrocknetem Pappelholze hergestellt in der Weise, wie es Fig. 80 veranschaulicht. Die einzelnen Stücke werden radial zusammengeleimt und auf jeder Seite wird in der Mitte eine Verstärkungsscheibe aufgeleimt und derart verschraubt, dass jedes Segment der Holzscheibe mit den Verstärkungsscheiben verbunden und gegen ein Herausfliegen beim Gange gesichert ist. Das Zentrum der Scheibe bohrt man nun entsprechend dem Durchmesser der Schleifspindel aus, keilt die Scheibe auf dieser fest und dreht die Peripherie sowohl als auch die Seiten glatt ab. Es ist ersichtlich, dass die auf angegebene Weise hergestellten Schleifscheiben sich weder werfen und verziehen können, noch eines besonderen Ausbalancierens bedürfen.

Auf den Umfang der Scheiben leimt man nun mittels besten kölnischen Leims gutes Kernleder, welches vorher in Wasser aufgeweicht und in Streifen von einer der Holzscheibe entsprechenden Breite geschnitten war, und nagelt es noch zur besseren Befestigung und Sicherung durch Nägel aus weichem Holze auf der Scheibe fest. Ist der Leim gänzlich trocken geworden, so keilt man die Scheibe wiederum auf die konische Schleifspindel auf und dreht den Lederbezug sauber ab, worauf das Beleimen mit Schmirgel erfolgt.

Verwendet man Schleifscheiben aus Nussbaum- und Eichenholz, so kann das Beziehen mit Schleifleder unterbleiben und der Schmirgel direkt auf die abgedrehten Scheiben aufgetragen werden. Nach den in unserer Schleiferei gemachten Erfahrungen geben aber belederte Scheiben infolge der Elastizität des Lederbezuges einen feineren Schliff als die nicht belederten Scheiben obengenannter Holzarten.

Zum Schleifen weicher Metalle finden auch harte, imprägnierte Filzscheiben Verwendung, die ebenfalls mit Schmirgel beleimt werden.

Sind profilierte Gegenstände zu schleifen, so wird man den Schleifscheiben ohne Lederbezug den Vorzug geben müssen und die Schleiffläche dem Profile des zu schleifenden Gegenstandes durch Ausstechen mit einem Drehstahle anpassen.

In neuer Zeit sind auch Schleifscheiben aus Pappe und aus Korkabfällen in Anwendnng gekommen. Erstere werden dadurch hergestellt, dass man runde dünne Pappscheiben auf beiden Seiten mit gutem Leime bestreicht, in den Schmirgel eingerührt ist und so viele solcher Scheiben aufeinander leimt, bis die Schleifscheibe die genügende Breite hat. Zuletzt werden dieselben unter einer hydraulischen Presse stark gepresst und getrocknet.

Die Herstellung der Korkscheiben wird als Geheimnis behandelt, auch liegen längere Erfahrungen über die Haltbarkeit derselben noch nicht vor; nach unseren eigenen Versuchen erscheinen diese Scheiben aber als eine beachtenswerte Neuheit hinsichtlich des guten Feinschliffes, der mit denselben erzielt wird. Zum Vorschleifen halten wir sie aber weniger geeignet.

Zum Beleimen mit Schmirgel werden gewöhnlich drei verschiedene Schmirgelsorten verwendet, eine grobe Sorte, der sogenannte Feuerschmirgel (No. 60 bis 80) zum Vorschleifen, die feinere Sorte, Polierschmirgel (No. 00) zum Feinschleifen, und die feinste Sorte zum Glänzen (No. 000). Entsprechend der Bezeichnung der Schmirgelsorten nennt man die Schleifscheiben Feuerscheiben, Polierscheiben und Glänzscheiben. Mit den ersteren werden die Warenflächen von der äusseren rauhen Kruste befreit, der hierzu verwendete grobkörnige Schmirgel hinterlässt aber seinem Korne entsprechende Vertiefungen, Risse (sogenannte Feuerrisse), die durch das Ausschleifen oder Feinschleifen mit den Polierscheiben oder Feinscheiben entfernt werden, bis die Oberfläche der Waren nur noch die von der feineren Schmirgelsorte herrührenden Striche zeigt. Um auch diese zu entfernen, werden dann die Waren auf der Glänzscheibe geglänzt.

In den meisten Fällen kann das Glänzen durch ein Bürsten der Waren mittels Zirkularborstenbürste ersetzt werden, wobei die Waren mit einer Mischung aus Öl und Schmirgel No. 00 oder 0000 befeuchtet werden; man hat dabei Sorge zu tragen, dass das Bürsten,

wie auch das Schleifen mit einer feineren Schmirgelsorte nie in derselben Richtung geschieht, in welcher der vorhergehende Schliff ausgeführt worden war, sondern in einer zur ersteren im rechten Winkel stehenden Richtung.

Behandlung der Schleifscheiben. Das Beleimen der Schleifscheiben erfolgt bei den Feuerscheiben derart, dass man sie mit gutem kölnischen Leim bestreicht und in dem trockenen groben Schmirgelpulver herumrollt. Bei den Polier- und Glänzscheiben wird dagegen das Schmirgelpulver in den Leim eingerührt und das Gemisch auf das Leder aufgetragen; sobald der erste Anstrich trocken, gibt man einen zweiten und schliesslich einen dritten, und lässt dann die Schmirgellage an einem warmen Orte gut trocknen. Dann lässt man die so beleimten Scheiben vor Benutzung zum Feinschleifen auf Talg ablaufen, um ihnen eine gewisse Fettigkeit zu geben und hält einen ovalen Kieselstein ohne scharfe Kanten gegen die Scheiben, um unebene, von ungleichem Auftragen des Schmirgels herrührende Stellen zu beseitigen.

Während das Vorschleifen auf den Feuerscheiben trocken, ohne Anwendung von Öl oder Fett geschieht, werden beim Feinschleifen die Waren öfters mit einem Gemisch aus Öl und der entsprechenden Schmirgelnummer bepinselt oder man hält die passende Schleifkomposition, d. i. ein in Stangen gepresstes Gemisch von Schleifpulver mit Talg und Wachs öfters gegen die Schleifscheibe, um ihr neue Schärfe zu geben.

Sind die mit Schmirgel beleimten Scheiben abgenutzt, will die Schmirgelschicht nicht mehr greifen, so kratzt man die Schmirgelkruste unter Befeuchten mit Wasser mit einem stumpfen Messer ab und reibt die Lederfläche derjenigen Scheiben, die mit Öl oder Talg gespeist wurden, mit Ätzkalk oder Wiener Kalk tüchtig ein, um dem Leder die Fettigkeit, die für das Festhaften der später aufzutragenden Leimschmirgelschicht ein Hindernis sein würde, zu entziehen; nach einiger Zeit entfernt man den Kalk, und wenn das Leder gut trocken, kann das Auftragen der neuen Leimschicht mit Schmirgel sogleich erfolgen.

Um eine übermässige Wasseraufnahme des Leders beim Befeuchten zum Aufweichen der alten Schmirgelleimschicht zu vermeiden, ist es besser, einen mässig nassen Lehm auf die Schicht zu streichen und diesen einige Stunden darauf zu belassen, worauf das Abschaben des Schmirgels leicht von statten geht.

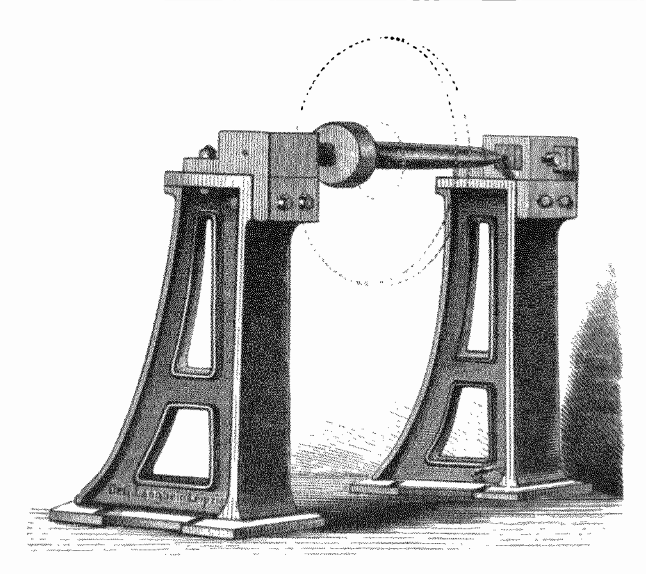


Fig. 81.

Schleifmaschinen. Behufs Benutzung der Schmirgelholzscheiben werden dieselben auf einer mit Riemenscheibe versehenen, konischen Gussstahlspindel, die mit ihren Spitzen in Lagern aus hartem Holz läuft, aufgekeilt, wie dies aus Fig. 81 deutlich hervorgeht. Die gusseisernen Böcke werden auf dem Fussboden festge-

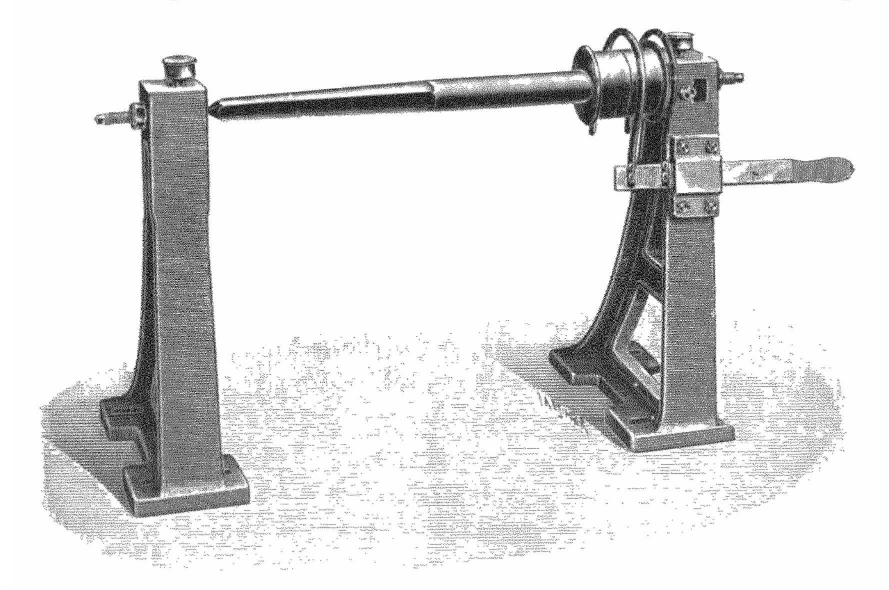


Fig. 82.

schraubt, die Holzlager können durch Keile vorwärts und rückwärts verstellt und durch eine Stellschraube in bestimmter Lage festgehalten werden, so dass ein leichtes Herausnehmen der Spindel nach Abwerfen des Treibriemens ermöglicht ist. Infolge des Auftreibens der Scheiben auf eine konische Spindel laufen dieselben stets zentrisch, das Auswechseln der Scheiben erfordert nur einige Sekunden und der Kraftverbrauch ist infolge der geringen Reibung der Spindelspitzen in den Holzlagern ein geringer.

Von den Gewerbeinspektionen einiger Bezirke werden Schleifböcke gefordert, deren Spindel mit Los- und Festscheibe versehen ist, um das Abwerfen des Riemens zu vermeiden. Ein solcher

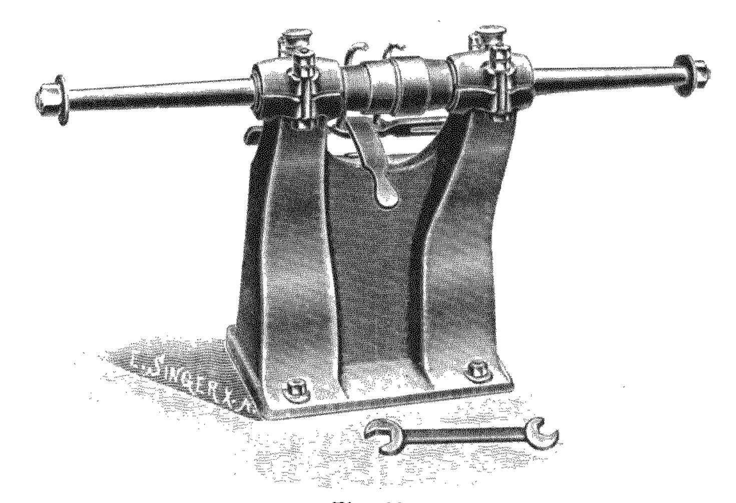


Fig. 83.

Schleifbock ist in Fig. 82 abgebildet; die Losscheibe sitzt auf einem im Wellenlager befestigten Wellenstumpfe, dessen Inneres ausgedreht ist und in den die Spindel mit der Festscheibe gesteckt wird.

Um das Abwerfen des Riemens beim Auswechseln der Schleifscheiben zu umgehen, verwendet man auch Doppelmaschinen, bei denen das Prinzip der konischen Spindeln gewahrt bleibt. Die Scheiben werden bei diesen Maschinen auf der konischen Welle durch eine Schraubenmutter mit Vorlegscheibe festgeschraubt, was für die Schonung der Schleifscheiben, die durch das Aufschlagen mit der Zeit leiden, sehr vorteilhaft ist. Die Welle ist mit Los- und Festscheibe, sowie Ausrücker versehen, die Enden der Welle sind konisch abgedreht und, da die Wellen auf beiden Seiten frei laufen, entsprechend stärker im Durchmesser gehalten.

Eine Hauptbedingung für Erzielung guten Schliffes ist die Vermeidung von Vibrationen, da hierdurch die Schleifscheiben schlagen. Es müssen daher die Schleifmaschinen sehr stabil gebaut, in den Lagern exakt gearbeitet und gut fundamentiert werden. Aus diesem Grunde eignen sich Schleifmaschinen mit rundem Säulenständer und ausladenden Lagerarmen weniger gut, da bei diesen stets Vibrationen bemerkbar sind, besonders wenn nur an einer Seite der Maschine gearbeitet wird, und wir geben einem Schleifständer von quadratischem, bez. rechteckigem Querschnitte ohne übermässig grosse Ausladung der Lager unbedingt den Vorzug.

Die Stabilität wird durch eine kräftige und konstruktiv richtige Form des Körpers sowie durch breite Lager erzielt. Letztere

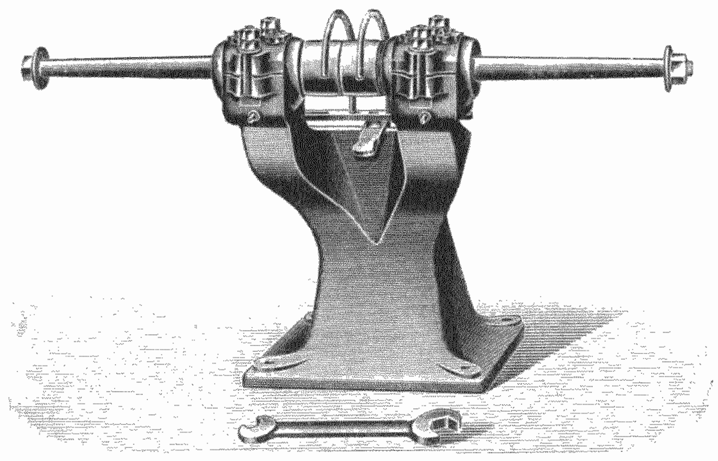


Fig. 84.

bestehen meistens aus bestem Weissmetall, seltener aus Phosphorbronze, weil die letzteren, wenn ausgelaufen, schwieriger zu erneuern sind, während die Lager mit Weissmetall schnell frisch ausgegossen werden können.

Schleifmaschinen mit automatischer Ringschmierung, bei welcher die Abnutzung der Lager eine wesentlich geringere ist, werden aber ausnahmslos mit Lagerschalen aus Phosphorbronze versehen.

In Fig. 83 ist eine Doppelschleifmaschine, wie solche für die meisten Schleifarbeiten genügt, dargestellt. Die Lager sind zweiteilig und nachstellbar, die Schmierung erfolgt mittels Stauffer-Büchsen mit konsistentem Fett.

Fig. 84 zeigt eine gleiche Maschine mit Ringschmierung.

Die nächstfolgende Abbildung Fig. 85 zeigt eine Doppelschleifmaschine für besonders schwere Schleifstücke und ist extra stark ausgeführt; die Welle aus bestem Stahle läuft in Lagern aus Gusseisen mit Ringschmierung, eine Kombination, welche sich hinsichtlich des Verschleisses der Lager als sehr vorteilhaft erwiesen hat. Die Lagerdeckel sind hermetisch verschlossen, sodass kein Schleifstaub der meistens die Ursache des Lagerverschleisses ist, zur Ölkammer gelangen kann und ebenso sind die seitlichen Lagerflächen durch Filzscheiben mit übergeschraubten eisernen Schutz-

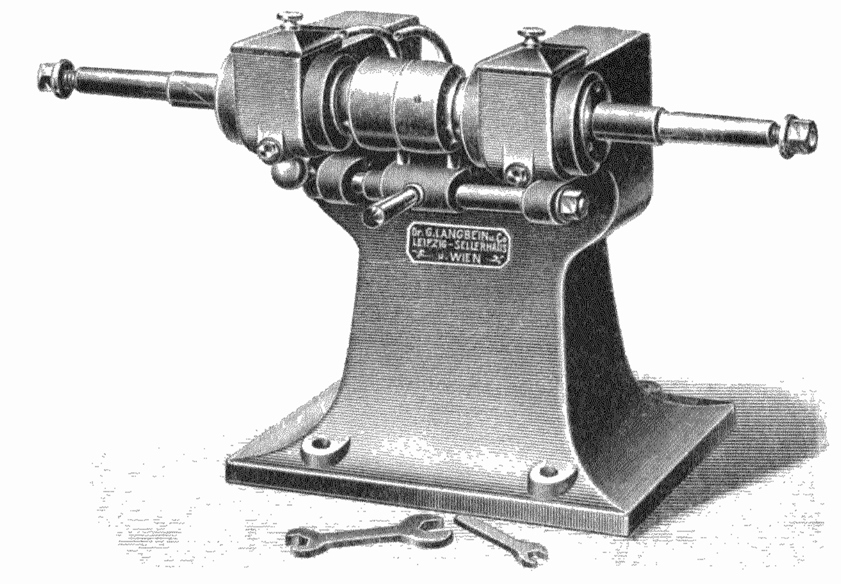


Fig. 85.

scheiben gegen Eindringen von Schmirgel geschützt. Diese Neuerung wurde zuerst von Dr. G. Langbein & Co. an den Markt gebracht.

Überall da, wo Betriebskraft nicht zur Verfügung steht und man zum Schleifen und Polieren auf Hand- oder besser Fussbetrieb angewiesen ist, kommen Bänke, bez. Maschinen zur Verwendung, wie eine solche Fig. 86 auf Seite 184 repräsentiert.

Auf die Welle einer solchen Maschine können Schleifscheiben und Bürsten bis zu 400 mm Durchmesser aufgebracht werden; das Schleifen erfordert, da die Welle in Spitzen läuft, keine grosse Anstrengung und die Riemenscheibe mit verschiedenen Durchmessern gestattet langsamen Gang zum Schleifen, rascheren Gang zum

Polieren. Zum Polieren dient eine Extraspindel mit aufgeschnittenem Gewinde und Mutter, um die Filz- oder Tuchpolierscheiben festschrauben zu können.

Von allen uns bekannten Konstruktionen von Schleifmaschinen haben sich die hier beschriebenen am besten bewährt und sind in den grossen Schleifereien Westfalens, Thüringens u. s. w. in alleiniger Aufwendung.

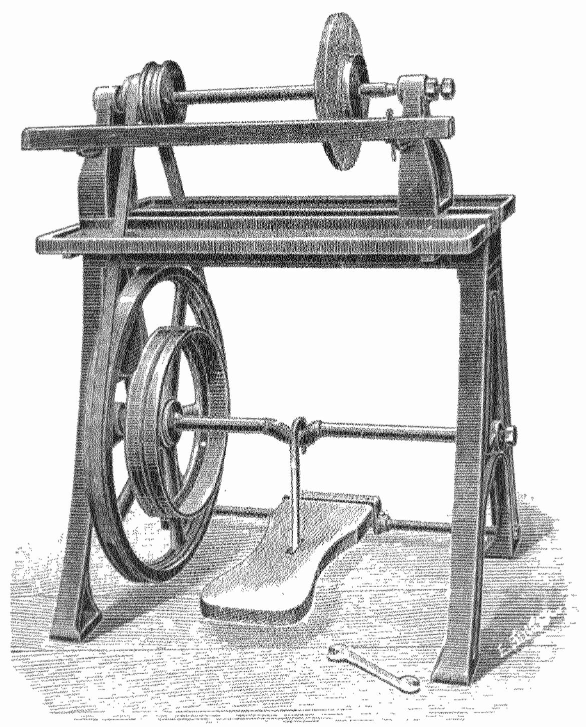


Fig. 86.

Zu gewissen Arbeiten empfiehlt sich die Verwendung von Riemenschleifmaschinen, z. B. zum Schleifen der gebogenen Lenkstangen der Fahrräder, wie überhaupt gebogener Gegenstände, die den Schleifscheiben schwer zugänglich sind. In Fig. 87 ist eine solche Maschine mit horizontal laufendem Schleifriemen abgebildet. Auf einem gemeinschaftlichen Fundamentschlitten aus Eisen oder Holz befinden sich zwei Lagerböcke mit je einer Welle, welche letztere eine Riemenscheibe von 20—30 cm Durchmesser tragen. Auf der Welle des einen feststehenden Bockes ist auf entgegengesetzter Seite dieser Riemenscheibe für den Schleifriemen die An-

triebsriemenscheibe angebracht. Der andere Lagerbock ist verstellbar, kann also dem feststehenden Lagerbocke, der den Antrieb empfängt, genähert werden. Der Schleifriemen besteht aus mehrfachen Lagen starken Nesseltuches oder er ist aus Baumwolle gewebt und mit Schmirgel beleimt. Auch Riemen aus nicht zu starkem weichen Leder sind für diesen Zweck verwendbar. Zum Auflegen desselben auf die Riemenscheiben wird der eine Bock dem anderen genähert, nach Auflegen des Riemens zurückgebracht und mittels Spannvorrichtung wird der Schleifriemen mässig ge-

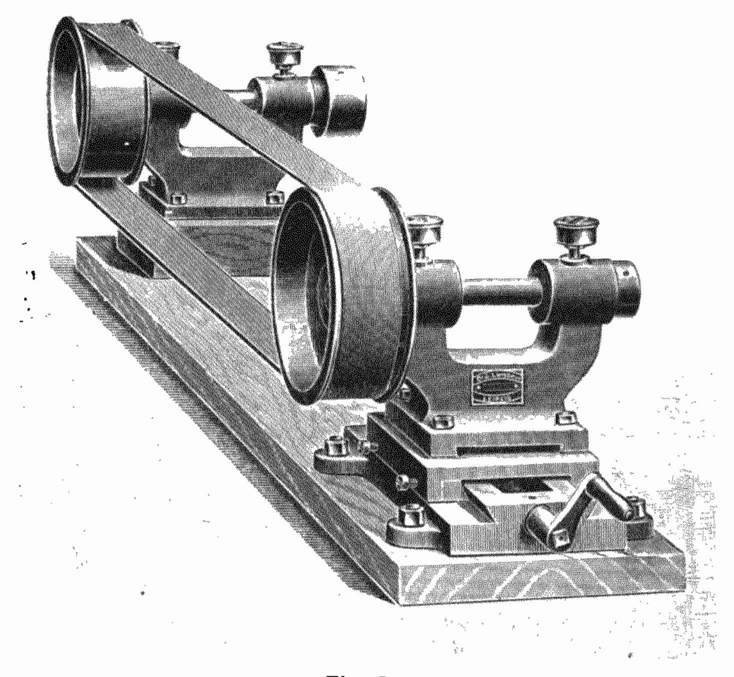


Fig. 87.

spannt. Beim Anlassen der Maschine läuft der Schleifriemen wie ein gewöhnlicher Treibriemen mit, schmiegt sich der Form der gebogenen, gegen den Riemen gehaltenen Gegenstände an und bewirkt den Schliff auf einer seiner Breite entsprechenden Fläche. Es müssen selbstverständlich verschiedene Riemen vorhanden sein, die mit den verschiedenen Schmirgelkörnungen beleimt sind. Die Behandlung der Schleifriemen ist ungefähr die gleiche, wie die der belederten Holzscheiben.

Als sehr praktisch erweist sich die Konstruktion von Dr. G. Langbein & Co., die in Fig. 88 abgebildet ist.

Hier ist ein Riemenschleifapparat mit einer Doppelschleifmaschine kombiniert, der erstere kann leicht mittels Schrauben auf der Maschine befestigt, ebenso leicht entfernt werden. Er gestattet auf beide Wellenenden Schleifscheiben, Schleifbürsten u. s. w. aufzuschrauben und gleichzeitig den Riemen zum Schleifen zu verwenden.

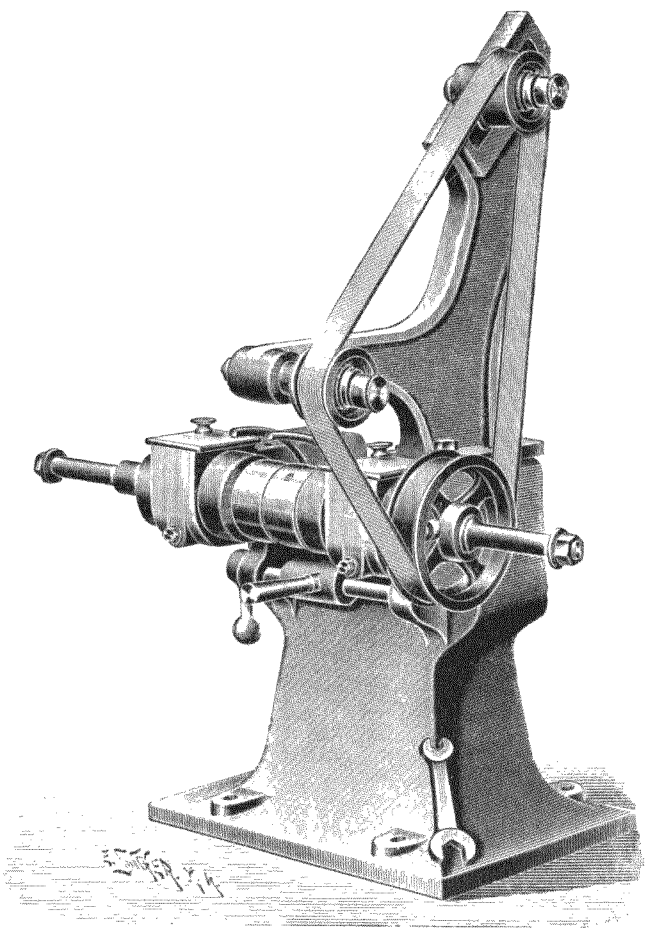


Fig. 88.

Der elektrisch betriebenen Schleifmotore wurde bereits Seite 112 gedacht.

Fig. 89 zeigt einen Schleifmotor für Gleichstrom; auf der Welle ist der Anker befestigt, das Gehäuse enthält die Elektromagnete, die Lager der Welle sind abgedichtet, damit kein Staub

und Schmutz ins Innere des Motors gelangen kann. Die Regulierung der Bürstenstellung kann durch das Handrad erfolgen und durch ein ebenfalls gut abgedichtetes Fenster kontrolliert werden. Der Anlasser ist auf der Maschine in liegender Stellung angebracht und vom Sitze der Schleifer aus bequem zu erreichen.

Diese Schleifmotore haben wie auch die später beschriebenen Poliermotore den Vorteil dass die Schleifer durch keinen Treibriemen in ihrer Tätigkeit gehemmt werden, dass die Friktion in den Vor-

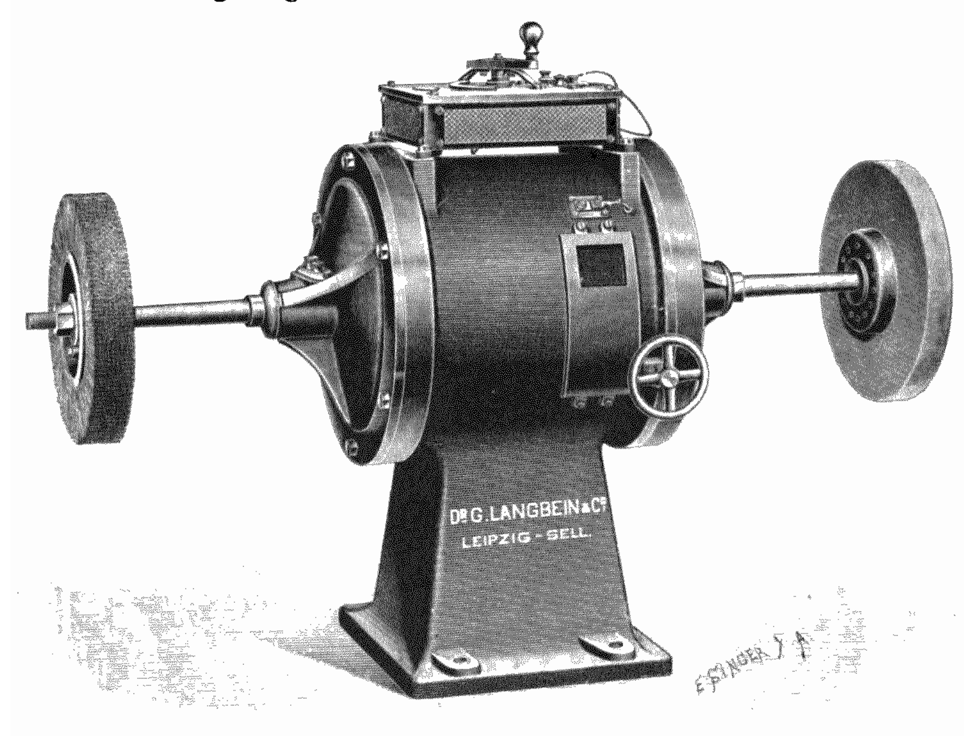


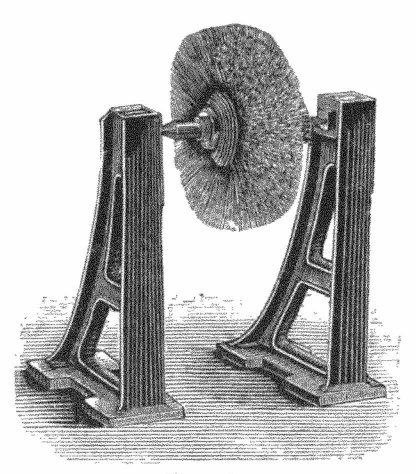
Fig. 89.

gelegen und Losscheiben wegfällt, wenn die Schleifmaschinen für Riemenbetrieb leer mitlaufen, dass kein Ersatz an Treibriemen sich nötig macht und dass sie sich überall plazieren lassen ohne auf die Lage der Transmission Rücksicht nehmen zu müssen. Es lässt sich auch infolgedessen ein zur Verfügung stehender Raum besser ausnutzen und der Betrieb des Motores ist, da der Kraftstrom von den Zentralen meistens sehr billig geliefert wird, durchaus ökonomisch.

Ausführung des Schleifens und Bürstens. Das Schleifen auf den Scheiben erfolgt durch Andrücken der zu schleifenden

Flächen gegen die Schleifscheiben unter fleissigem Hin- und Herbewegen der Waren, wozu eine gewisse manuelle Geschicklichkeit erforderlich ist, damit nicht ohne Grund an manchen Stellen mehr weggeschliffen wird als an den anderen; besondere Sorgfalt und Übung erfordert das Schleifen grosser und runder Flächen.

Das auf das Feinschleifen folgende Bürsten der Waren mit Schmirgel und Öl, sofern man dieselben nicht auf der Glänzscheibe glänzen will, erfolgt durch Zirkularborstenbürsten, den sogen. Schleifbürsten oder Bürstenscheiben. Es sind dies runde Holzscheiben, in deren Umfang 3 bis 7 und mehr Reihen Borsten- oder Fiberbündel eingezogen sind, und welche man auf die Schleif-



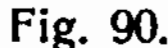


Fig. 90.

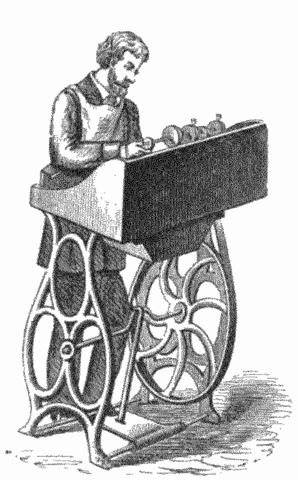


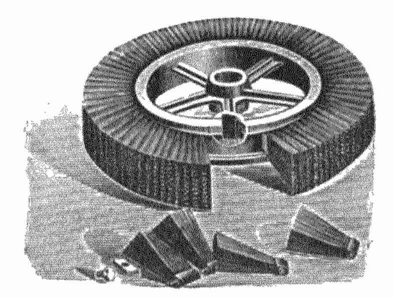
Fig. 91.

oder Polierspindel aufschraubt. In neuerer Zeit hat man die echten Borsten wegen ihres hohen Preises durch Pflanzenfaser sog. Fiber, mit bestem Erfolge ersetzt und verwendet statt der Holzkörper solche aus verschiedenen Metallen und in verschiedenen Konstruktionen, von denen die nachstehend verzeichneten die gebräuchlichsten sind.

Auf einem der Schleifwelle entsprechend konisch ausgebohrten Rohrstücke aus schmiedbarem Guss oder besser aus Stahlguss, welches an einem Ende mit einem sechskantigen Bunde, auf dem anderen mit Gewinde und sechskantiger, breiter, kräftiger Mutter versehen ist, befinden sich zwei runde glockenartige Schalen, zwischen denen die Fiberbündel festgeklemmt werden. Behufs Herstellung der Bürste spannt man das Rohrstück mit dem festen Bunde in

einen Schraubstock derart, dass das Rohr lotrecht steht, legt eine Schale mit der Rundung nach unten auf, und in diese die geschnittene Fiber von geeigneter Länge, die mit dem einem Ende vorher in geschmolzenes Pech getaucht wird, um ihr bis zum Aufschrauben der zweiten Schale Halt zu geben. Ist genügend Fiber und in möglichst gleicher Dicke rundherum aufgelegt, so stülpt man die zweite Schale darüber und zieht diese mit der Mutter so kräftig als nur möglich an. Man lässt dann die Bürstenscheibe auf der Welle einige Minuten leer mitlaufen, spannt sie nochmals in den Schraubstock und zieht die Mutter soviel als möglich nach. Eine so behandelte Bürste lässt keine Fiber fahren und der Bezug kann bis auf wenige Millimeter von den Glockenschalen abgenutzt werden. Auf der Schleifmaschine Fig. 90 zeigt sich eine solche Bürste, die zuerst von Dr. G. Langbein & Co. konstruiert wurde, aufgesteckt, und lässt sich dieselbe ebensogut auf die konischen Spindeln der Doppelschleifmaschinen aufschrauben.

Bei der von Stauder konstruierten Schleifbürste (D. R. G. M.) werden die in Blechhülsen gefassten Fiberbüschel von der Seite in die an dem Umfange des Metall-Bürstenkörpers befindlichen Ausschnitte eingeschoben, darüber wird eine Verschlussplatte auf beiden Seiten des Körpers gelegt und festgeschraubt. Das Einschieben und Auswechseln der Büschel geht ziemlich rasch von statten, wenn die Fassungen der Büschel in die Ausschnitte gut passend geliefert werden; man findet aber häufig, dass die Hülsen klemmen und ist dann das Einsetzen mühsamer, da die Hülsen nachgearbeitet werden müssen. Es lässt sich auch diese Bürste nicht so voll herstellen, wie dies im Interesse eines hohen Wirkungsgrades wünschenswert ist, weil zwischen zwei Büscheln eine genügend starke widerstandsfähige Metallwand vorhanden sein muss.


Fig. 92.

Diese kleinen Mängel beseitigen Dr. G. Langbein & Co. durch eine neue Konstruktion des Bürstenkörpers (D. R. P.), die nebenstehend abgebildet ist. Auf dem Umfange des Bürstenkörpers ist eine unterschnittene Nute ausgedreht und an einer Stelle ist ein Verschlussstück angebracht, nach dessen Entfernung die in Blechhülsen von besonderer Form (D. R. G. M.) gefassten Büschel eingeschoben werden. Die seitlich vorspringenden Enden der

Hülsen oder Fassungen greifen in die unterdrehte Nute ein und werden dadurch festgehalten. Ist der Körper mit Büscheln gefüllt, so wird das Verschlussstück mit einer einzigen Schraube aufgeschraubt. Die Vorteile dieser Konstruktion sind die, dass sich einmal die Büschel ohne jede Nachhilfe leicht einlegen und auswechseln lassen, sodann aber, da sich Büschel an Büschel ohne Trennung durch eine Metallwand stellt, lässt sich die Bürste so voll herstellen, wie dies durch keine andere Konstruktion möglich ist, und es ist dadurch der höchst mögliche Wirkungsgrad gesichert.

Derselbe Bürstenkörper eignet sich gleich gut zur Herstellung von Zirkularkratzbürsten aus Stahldraht zum Gussputzen, aus Messingdraht zum Kratzen der Niederschläge von Kupfer, Messing, Silber, Gold u. s. w.

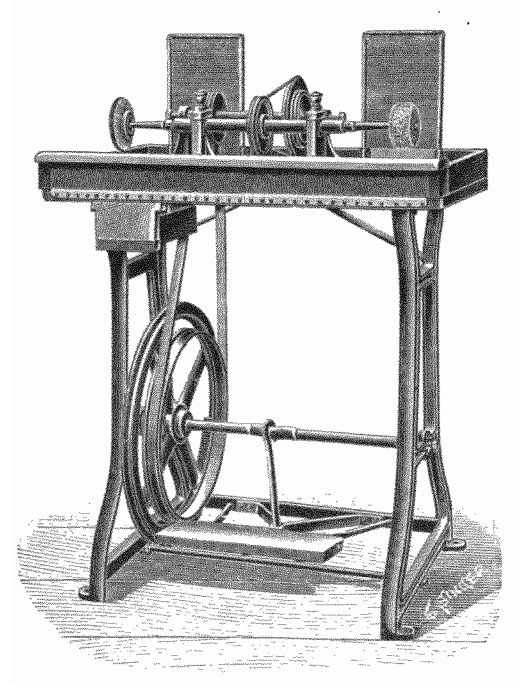


Fig. 93.

Was nun das Schleifen der verschiedenen Metalle anlangt, so ist je nach der Härte des Metalls nach folgendem zu verfahren:

Eisen- und Stahlwaren werden auf der Feuerscheibe vorgeschliffen, auf der Polierscheibe fein geschliffen und schliesslich auf der Glänzscheibe geglänzt oder aber auf der Bürstenscheibe mit Schmirgel gebürstet. Sehr rohe Eisenflächen können auch erst auf einer massiven Schmirgelscheibe oder dem Schleifsteine vorbereitet werden, ehe sie an die Feuerscheibe gelangen. Sind vertiefte Flächen zu schleifen, auf welche die grossen Schmirgelscheiben nicht wirken können, so beleimt man kleine runde Walrosslederscheiben von 2 bis 10 cm Durchmesser mit Schmirgel und steckt diese auf die mit Gewinde versehene Spitzenspindel der Poliermaschine (Fig. 96).

Messing- und Kupferguss wird auf den bereits abgenutzten Feuerscheiben, die auf Eisen nicht mehr greifen wollen, vorge-

schliffen, auf den Polierscheiben fein geschliffen und schliesslich auf Filzscheiben oder Tuchscheiben (Schwabbel) poliert (siehe Polieren weiter unten).

Messing-, Neusilber- und Kupferbleche, wie sie die Walzwerke liefern, werden nur mit sehr feinem Schmirgel gebürstet und dann auf Tuchscheiben mit Wiener Kalk, Trippelkomposition oder Rouge poliert.

Zinkguss, wie ihn z. B. die Lampenfabriken erzeugen wird ebenfalls nur mittels Zirkularbürstenscheibe und Schmirgel tüchtig gebürstet und darauf auf den Tuchscheiben poliert (geschwabbelt).

Zinkbleche werden nur auf Tuchscheiben, die auf die in Fig. 95 abgebildete Spindel gespannt werden, unter Anwendung von Wiener Kalk und Stearinöl geschliffen.

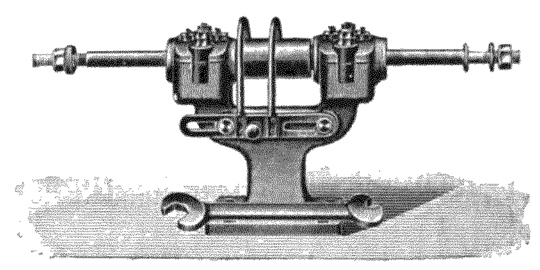


Fig. 94.

Polieren. Wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich, dient das Polieren zum Fertigmachen der Waren, d. h. es wird ihnen auf den weichen Polierscheiben unter Anwendung zarter Polierpulver der letzte Glanz erteilt. Die auf die Poliermaschinen festgeschraubten Polierscheiben aus feinem Filze, Nessel, Wildleder, Flanell oder Tuch machen per Minute je nach dem Härtegrade des zu polierenden Metalles 2000 bis 2500 Touren. Poliermaschinen mit

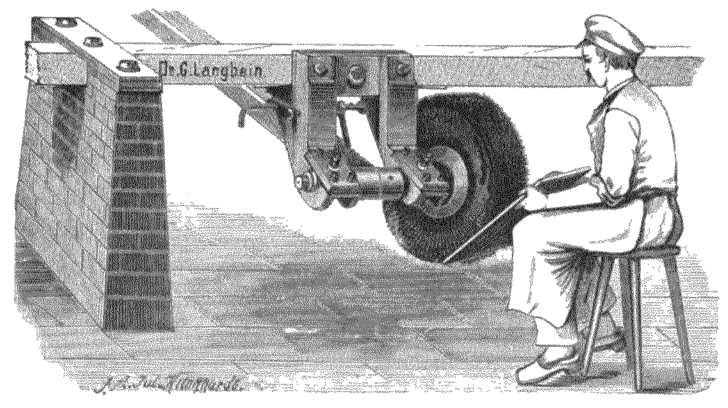


Fig. 95.

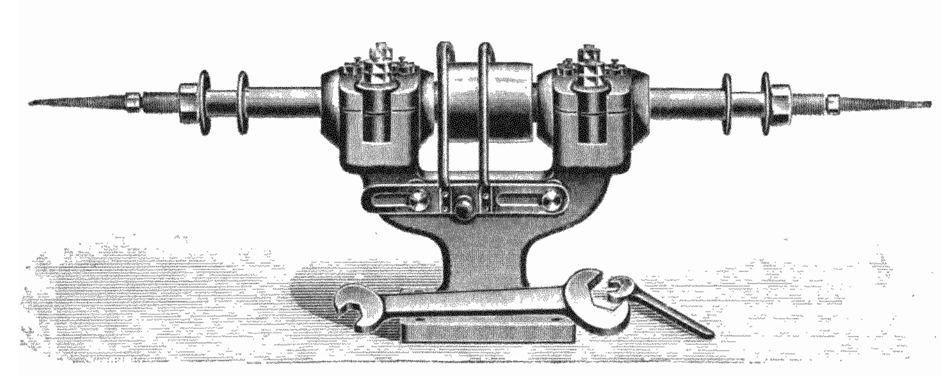


Fig. 96.

Fussbetrieb (Fig. 91 und 93) lässt man gewöhnlich nicht über 1000 bis 1200 Touren machen.

Die Tuchschwabbel und die Nesselscheiben stellt man dadurch her, dass man Tuchlappen in der bei „Zinkblechvernickelung“ beschriebenen Weise aufeinanderlegt, das Zentrum dem Durch-

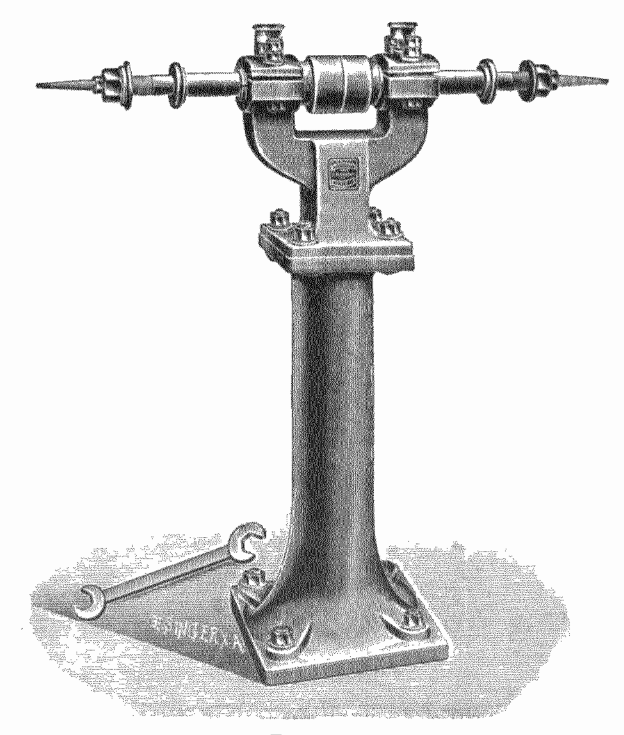


Fig. 97.

messer der Polierspindel entsprechend mittels eines Durchschlags ausschlägt oder ausschneidet, und diese Lappenscheiben zwischen zwei hölzernen Backen auf der Polierspindel festschraubt.

Statt der Tuchschwabbel kann man auch, zumal zum Polieren glatter Gegenstände ohne Vertiefungen, massive runde Scheiben aus Filz aufspannen oder Holzscheiben mit einer Filzlage beziehen,

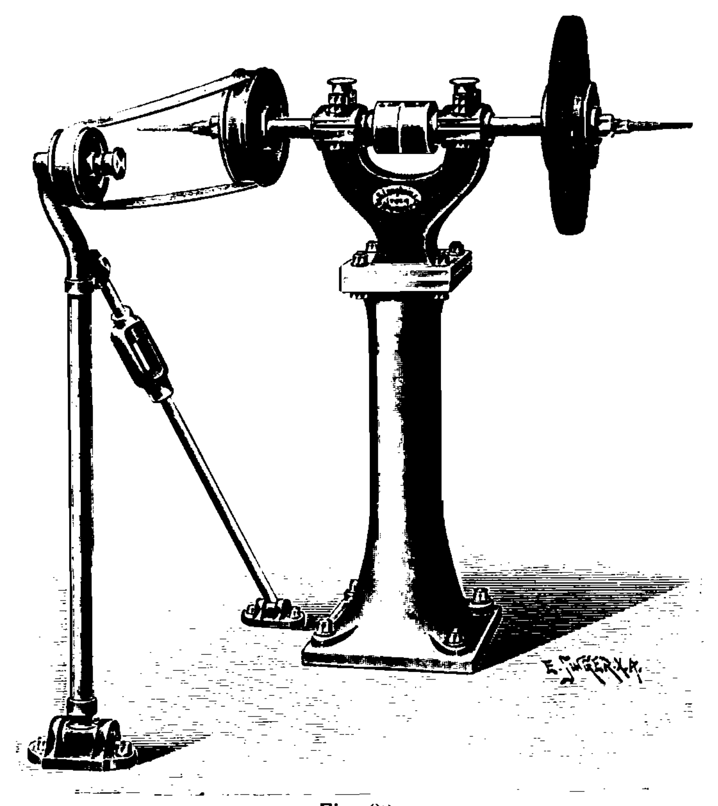


Fig. 98.

und es richtet sich die Feinheit und Weichheit des Filzes nach dem Politurgrade, der erzielt werden soll und nach der Härte des zu polierenden Metalles.

Die Doppelpoliermaschinen nach amerikanischem Vorbilde (Fig. 94, 96 und 97) dienen zum Polieren der Gegenstände von nicht zu grossen Dimensionen; sie können auf massive, mit dem Fussboden verankerte Tische aufgeschraubt oder auch auf ein kleines, in Zement gemauertes Fundament gesetzt und festgeschraubt werden. Unter Umständen kann es vorteilhafter sein, die Polier-

maschine, auf einen kräftigen, nicht vibrierenden gusseisernen Säulenständer zu montieren und letzteren im Fussboden gut zu verankern, wie dies Fig. 97 darstellt.

In die Enden der Welle der grösseren Poliermaschinen sind Gewinde eingeschnitten, in welche Spitzenspindeln mit Holzgewinde eingeschraubt werden. Diese Spitzenspindeln dienen zur Aufnahme kleiner Polierscheiben, Schleifscheibchen aus Walrossleder, Kratzbürsten u. a.

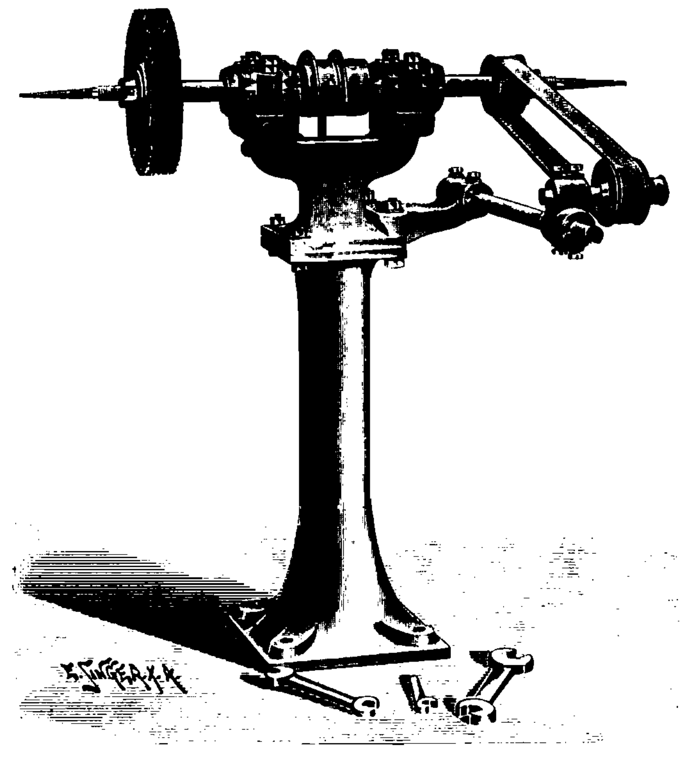


Fig. 99.

Zu beachten ist, dass die Lager dieser schnellaufenden Maschinen ausgiebig geschmiert und von Zeit zu Zeit gründlich gereinigt werden, und es ist auch dafür Sorge zu tragen, dass die Polierscheiben gut ausbalanciert, d. h. auf allen Seiten gleichmässig schwer sind. Andernfalls werden die Lager stark mitgenommen, und sogar ein Verbiegen der Wellen ist nicht ausgeschlossen. Fig. 96 zeigt eine Poliermaschine grösseren Modells, Fig. 94 eine solche kleineren Modells.

Die in Fig. 95 abgebildete Poliermaschine findet hauptsächlich zum Polieren grosser Bleche Verwendung, wobei der Polierer die Bleche auf eine harte, glattgehobelte Holzunterlage legt, die auf den Knien ruht, wie dies bei Zinkblechvernickelung später angegeben wird.

Über selbsttätige Blechpoliermaschinen wird näheres an derselben Stelle mitgeteilt werden.

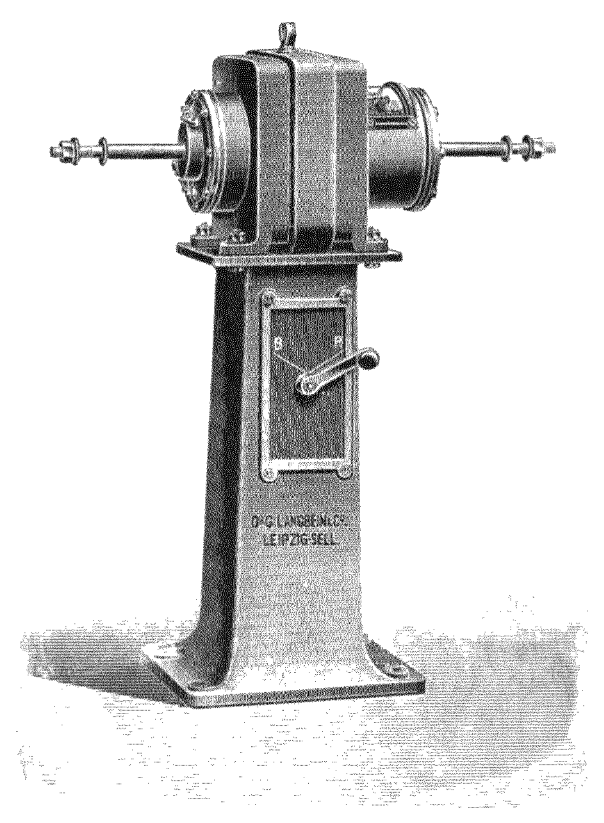


Fig. 100.

In den Fig. 98 und 99 sind neuere Konstruktionen von Poliermaschinen die mit Riemen- Schleif- und Polierapparat versehen und ohne weitere Erläuterung verständlich sind.

Die Poliermotore d. s. elektrisch angetriebene Poliermaschinen weisen die gleichen Vorteile auf, die wir bei den Schleifmotoren auf Seite 187 anführten. Fig. 100 zeigt einen Schleifmotor für Gleichstrom, Fig. 101 einen solchen für Drehstrom. Bei ersteren ist der Anlasser in die gusseiserne Säule eingebaut, der Kollektor und die

Bürsten sind bequem durch ein Fenster aus Celluloid zu beobachten. Die Poliermotore werden für Leistungen von $^1/_8$, $^1/_2$, $^3/_4$, 1, $1\,^1/_2$ PS hergestellt.

Poliermaterialien. Als Poliermaterialien kommen je nach der Härte des zu polierenden Materials feine Pulver: Eisenoxyd, Trippel, Wiener Kalk u. s. w., die meistens mit Öl, seltener mit Spiritus vermischt werden, zur Anwendung.

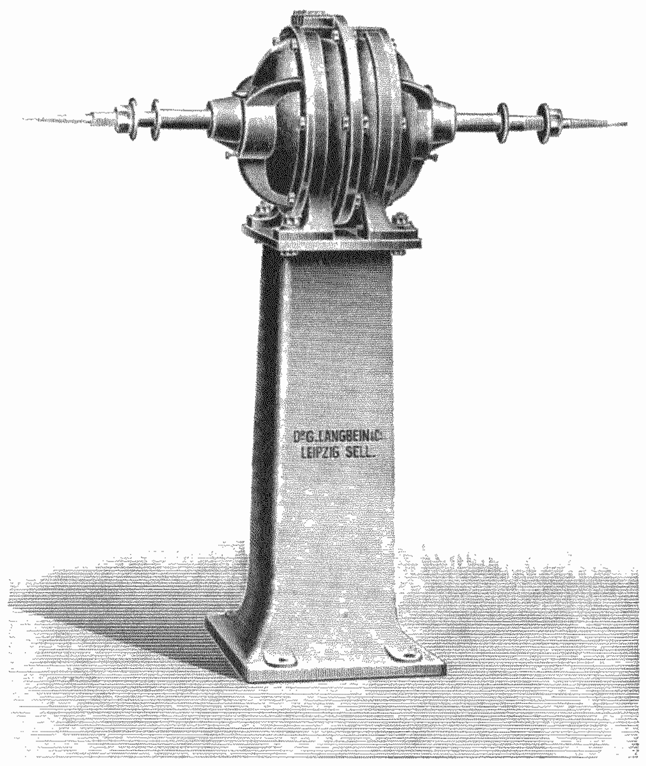


Fig. 101.

Die Polierrotpulver werden vorteilhaft mit Stearin und Talg verschmolzen und unter Anwendung eines starken Druckes in Formen gepresst; diese als Polierkompositionen bezeichneten Mischungen besitzen genügende Fettigkeit, um die Anwendung von Öl überflüssig zu machen. Man bringt diese Stangen eine Sekunde lang mit den rotierenden Polierscheiben in Berührung, so dass sich die Oberfläche derselben mit dem Poliermateriale leicht imprägniert und hält dann die zu polierenden Gegenstände bei fleissigem Hin-

und Herbewegen gegen die Scheiben. Ein zu starkes Imprägnieren der Polierscheiben mit der Komposition ist zu vermeiden, da ein Überschuss an letzterer ein gutes Greifen verhindert und ein Schmieren verursacht.

Es finden sich folgende gebräuchlichste Polierkompositionen im Handel. Die als Schleifrot B bezeichnete Komposition dient zum Vorpolieren von harten Metallen, z. B. von Eisen, Stahl, Neusilber, Bronze; die bräunliche Tripoli-Komposition AT dient zum Vorpolieren von Messing, Neusilber, Kupfer etc., die gelben Kompositionen C und CT zum Hochglanzpolieren von denselben Metallen. Die roten Kompositonen N, SSS, J und die weisse Komposition W werden zur Erzielung eines grösseren oder geringeren Hochglanzes, je nach ihrer Feinheit für Nickel-, Messing-, Kupferniederschläge, Neusilber, Zink und Britannia verwendet, während für Gold und Silber die roten Kompositionen Jx, Jxx und S dienen.

Die aus Wiener Kalk bereitete weisse Komposition W zeigt den Übelstand zu Pulver zu zerfallen, wenn der schützende Paraffinüberzug verletzt wird. Dr. G. Langbein & Co. haben deshalb neuerdings den Kalk durch ein gleich gut polierendes Material ersetzt, welches sich unbeschränkte Zeit hält und bringen diese Hochglanz-Komposition unter der Bezeichnung WS in den Handel.

Beim Polieren mit Wiener Kalk befeuchtet man zweckmässig die zu polierenden Gegenstände mit etwas Stearinöl und lässt die Polierscheiben durch Anhalten eines Stückes Wiener Kalk sich mit diesem sättigen. Hierbei entsteht aber sehr viel Staub, der einmal die Arbeiter stark belästigt, andernteils auch auf die Atmungsorgane gesundheitsschädlich wirkt. Es empfiehlt sich daher, den Kalkstaub durch einen Exhaustor abzusaugen. Bei Verwendung der Kompositionen ist die Staubbildung nur gering.

Eine zweite Art des Polierens, nämlich die mittels zweckmässig geformter und polierter Stähle und polierter Steine (Blutstein, Achat) wird angewendet, wenn Metallgegenstände aus Blech auf der Drückbank gedrückt werden, ferner znm Polieren der Edelmetallniederschläge, bei denen das Polieren auf Scheiben unter Anwendung von Polierpulvern mit einem Verlust an Edelmetall, welches die Scheiben wegschleifen, verbunden sein würde (siehe Seite 201).

B. Mechanische Behandlung während des Galvanisierens und nach demselben.

Kratzen der Niederschläge. Hierbei kommt zunächst das Kratzen der Niederschläge in Betracht, welches, wie schon oben angedeutet, einmal die regelmässige Bildung gewisser Niederschläge befördern, sodann eine Veränderung der physikalischen Eigenschaften der Niederschläge bewirken und schliesslich zur Erkennung ob die galvanischen Niederschläge auf dem Grundmetalle festhaften, dienen soll.

Lässt die unregelmässige Bildung des Niederschlages erkennen dass die Reinigung der Grundfläche durch das vorbereitende Kratzen nicht genügend sorgfältig ausgeführt ist, so wird man den Gegenstand aus dem Bade entfernen und die mangelhaften Stellen nochmals unter Anwendung von Wasser und Bimssteinpulver nachkratzen und den Gegenstand nach nochmaligem Entfetten ins Bad zurückbringen.

Die galvanischen Niederschläge bilden sich immer mehr oder weniger porös, gewissermassen mit netzartiger Struktur, wenn dies auch dem unbewaffneten Auge nicht sichtbar ist; das Kratzen bezweckt hier bei manchen Niederschlägen eine Dichtung der Maschen des Netzes durch Hineindrücken der Metallteilchen mittels der Kratzbürste, und macht den galvanischen Niederschlag fähig zur Annahme weiterer Verstärkungsschichten des entsprechenden Metalles. Durch das Kratzen erhalten ferner die matten Niederschläge einen gewissen Glanz, der dann durch die spätere Politur erhöht wird. Zum dritten zeigt sich bei einem schonungslosen Kratzen der Niederschläge am besten, ob die Verbindung mit dem Grundmetalle eine so innige ist, wie sie sein soll, um die spätere mechanische Behandlung des Niederschlages beim Polieren ohne Gefahr des Loslösens (Aufsteigens, Abblätterns) zu ertragen.

Je nach dem Zwecke, zu welchem das Kratzen ausgeführt wird, und nach der Härte des zu kratzenden Niederschlags wählt man Kratzbürsten aus Stahl-, Neusilber-, Messing- oder Kupferdraht: für Nickel, welches übrigens am seltensten und zwar nur bei Herstellung sehr starker Niederschläge ein Kratzen erordert, nimmt man Stahldraht oder Neusilberdraht von 0,20 mm, für Kupfer-, Messing-, Zinkniederschläge Messingdraht bez. Kupfer-

draht und Eisendraht von 0,15 bis 0,20 mm, für Silber Messingdraht oder Neusilberdraht von 0,10 bis 0,15 mm, für Gold Messingdraht von 0,07—0,10 mm Stärke. Das Kratzen der Niederschläge erfolgt niemals trocken, sondern nass unter Anwendung von Wasser für die härteren Niederschläge, Seifenwurzelabkochung, Seifenwasser, Bierhefe oder sonstige schlüpfrig machende Lösungen für die weicheren Niederschläge, um einem zu starken Schleifen der Drähte der Bürste vorzubeugen.

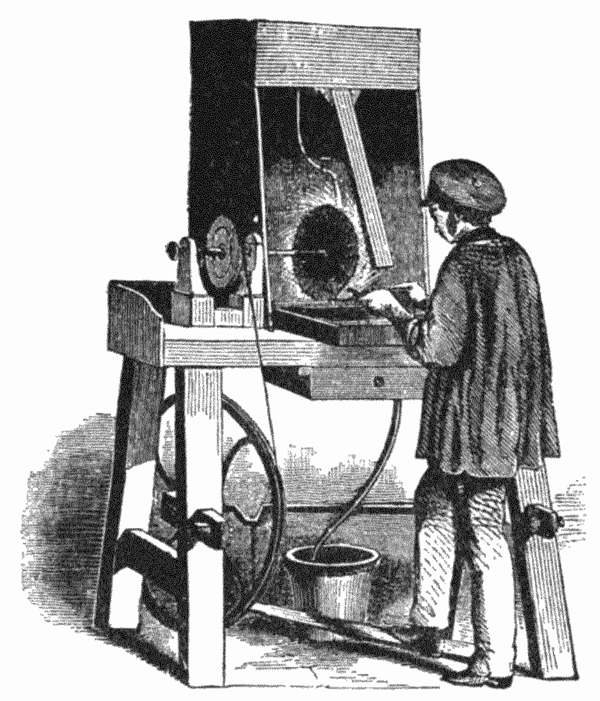


Fig. 102.

Man kratzt entweder von Hand, wobei man die Bürste in das Kratzwasser taucht, oder es erfolgt das Kratzen auf der Kratzbank mittels Zirkularkratzbürsten, in welchem Falle man aus einem Reservoir das Kratzwasser in dünnem Strahle auf die rotierende Bürste leitet, wie aus Fig. 102 ersichtlich ist.

Am vorteilhaftesten wird man als Zirkularkratzbürste die auf Seite 189 abgebildete Konstruktion verwenden, da bei derselben einmal der Kratzeffekt der Bürste ein sehr hoher ist, anderseits die Kratzbüschel ganz ausgenützt werden können.

Zum Kratzen von Niederschlägen in Höhlungen, im Innern von Kannen, Bechern, Ringen u. a. bedient man sich der sogenannten Hohlkratzbürsten oder Kopfbürsten, deren Form sich nach der Form der zu kratzenden Gegenstände richtet und sehr verschieden sein kann.

Trocknen. Nachdem nun die Waren fertig galvanisiert bez. gekratzt sind, werden sie zunächst in reinem Wasser abgespült, um die anhaftende Badlösung bez. Kratzwässer zu entfernen; hierauf taucht man sie in heisses Wasser und lässt sie so lange darin, bis sie die Temperatur desselben angenommen haben, und reibt sie mit trockenen erwärmten Sägespänen rasch ab. Man verwendet hierzu am besten Sägespäne von weichem, gerbsäurefreiem und möglichst harzfreiem Holze z. B. Ahorn, Linde, Pappel; Späne von Eiche sind wegen des Gerbsäuregehaltes, der den galvanischen Niederschlägen eine schmutzige Färbung erteilt, nicht verwendbar, Die Späne müssen gut ausgesiebt sein, um sie von gröberen Holzstückchen zu befreien. Man benutzt als Sägespänebehälter häufig Zinkkästen mit doppeltem Boden, die durch den Abdampf der Maschine oder auf sonstige Weise erwärmt werden.

Galvanisierte Eisen- und Stahlwaren bringt man zweckmässig noch einige Stunden lang in einen Trockenschrank (Seite 164), dessen Temperatur 80—90° C. beträgt, um sicher alle Feuchtigkeit aus den Poren auszutreiben. Ein sehr gut bewährtes Verfahren, um vernickelte Eisenwaren von aller Feuchtigkeit, die sich in den Poren angesammelt haben könnte, zu befreien, ist auch das Eintauchen derselben in siedendes Leinöl; man lässt sie ungefähr 10 Minuten im Öl liegen, lässt letzteres gründlich abtropfen und nimmt das noch anhaftende Öl durch Abreiben mit Sägespänen fort. Nach den Beobachtungen einiger Praktiker soll der auf diese Weise behandelte Nickelniederschlag seine Sprödigkeit verlieren und ein mehrfaches Biegen (z. B bei Drähten, Blechen), ohne zu brechen vertragen. Letzteres fanden wir nicht bestätigt, wohl aber, dass das Sieden in Leinöl die Rostsicherheit der vernickelten Eisenwaren noch bedeutend erhöht.

Erzeugung von Hochglanz. Die nun trocknen galvanisierten Waren sind noch auf Hochglanz zu polieren, und es geschieht dies wiederum auf Polierscheiben aus zartem Filz, Tuch, Flanell unter Anwendung von feinen Polierkompositionen, Wiener Kalk etc., oder durch Glänzen mittels des Polierstahles, resp. Blutsteins.

Nickelniederschläge werden fast ausnahmslos auf Nessel-, Tuch- oder Filzscheiben mit Polierkomposition W, WS oder Wiener Kalk und Stearinöl auf Hochglanz poliert; Kupfer- und Messingniederschläge poliert man auf feinen Flanellscheiben und trägt das Poliermittel nur sehr sparsam auf. Zinnniederschläge werden meistens nur gekratzt, da diesem Metalle durch Polieren auf Scheiben ein hoher Glanz nicht zu erteilen ist; nach dem Trocknen putzt man mit Schlämmkreide. Gold- und Silber-, wie auch Platinniederschläge poliert man mittels des Polierstahls und glänzt mit dem Steine nach. Der Polierstahl wird

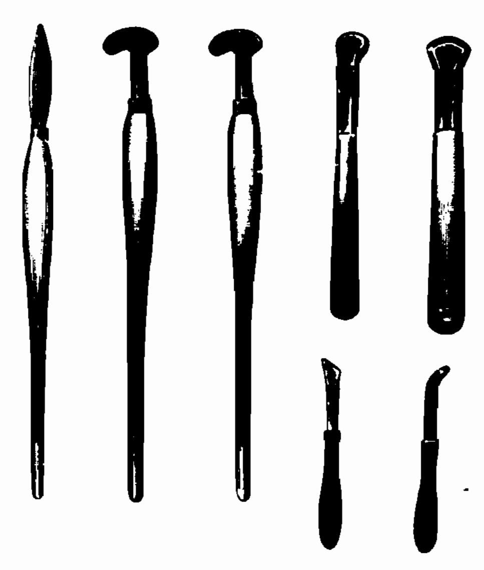


Fig. 103.

fleissig mit Seifenwasser benetzt, und das Polieren wird derart ausgeführt, dass man unter Anwendung eines gelinden Druckes den Stahl über alle Teile öfter hin- und herführt, wodurch alle Poren und Unebenheiten des Niederschlages zugedrückt und ausgeglichen werden, was eben den Hochglanz zur Folge hat. Das Glänzen mit dem Blutstein bezweckt die Ausgleichung etwaiger Striche, die der Stahl noch gelassen hat.

Die Fig. 103 zeigt die am meisten verwendeten Formen der Polierstäbe und Blutsteine. Beide müssen vollkommen frei von Risschen sein und höchste Politur besitzen. Um diese stets tadellos zu erhalten, zieht man die Polierstähle von Zeit zu Zeit

auf einem Stück Leder ab, welches mit feinster Zinnasche, Polierrot oder kalciniertem Alaun bestreut wird.

Reinigung polierter Waren. Die mit Wiener Kalk und Öl, oder mit Polier-Rouge auf Hochglanz bearbeiteten Waren müssen noch von anhaftendem Polierschmutze befreit werden, und dies geschieht bei flachen glatten Gegenständen durch Abwischen mit einem Flanelllappen und feinstgepulvertem Wiener Kalk, bei Vertiefungen oder mattierten Flächen durch Ausbürsten mit einer weichen Bürste und Seifenwasser, schwacher warmer Lauge oder reinem Benzin, worauf in Sägespänen zu trocknen ist.

Sehr erleichtert wird die Reinigung, wenn man die auf Hochglanz polierten Gegenstände an einer kleinen Tuch- oder Flanellscheibe mit Wiener Kalk trocken abschwabbelt, wodurch der Polierschmutz grösstenteils entfernt wird.

Die chemische Behandlung.

Während die mechanische Behandlung die Herstellung einer reinen metallischen und anderenteils einer glatteren Fläche der Waren bezweckt, dient die chemische Vorbereitung einmal dazu, die mechanische Behandlung der Waren durch Erweichen, resp. Weglösen der unreinen Oberfläche (Beizen) zu erleichtern, zum anderen aber, um die mechanisch vorbereiteten Waren vom anhaftenden Öl, Fett, Schmutz u. s. w. zu befreien und sie in den für den Galvanisierprozess erforderlichen Zustand absoluter Reinheit überzuführen.

Beizen. Je nach der Natur des Metalles, welches gebeizt werden soll, ist die Zusammensetzung der Beizflüssigkeit eine verschiedene.

Waren aus Eisenguss und geschmiedete Eisenartikel werden in einer aus 1 Gewichtsteil Schwefelsäure von 66° Bé. und 15 Gewichtsteilen Wasser*) bestehenden Mischung gebeizt; die Schwefelsäure kann ebensogut durch Salzsäure ersetzt werden.

Um von sehr stark verrosteten Eisenwaren die Rostschicht zu entfernen, ohne das Eisen selbst anzugreifen, empfiehlt sich das Beizen derselben in einer konzentrierten Lösung von Zinnchlorid, wobei zu beachten ist, dass dieselbe nicht zu viel freie Säure enthalte, da sonst auch das Eisen angegriffen wird. Nach Bucher

*) Die Säure ist in das Wasser zu giessen, nicht umgekehrt, weil hierbei ein Umherschleudern von Säure infolge starker Erhitzung zu befürchten ist.

löst man 100 g Zinnchlorid in 1 l Wasser, ferner 2,5 g Weinsäure in 1 l Wasser, giesst die erstere Lösung zur letzteren und setzt 20 ccm einer mit 2 l Wasser verdünnten Indigolösung zu. Was der Indigozusatz bezweckt, ist nicht recht erfindlich.

Für manche Fälle kann auch das Beizen auf elektrolytischem Wege Vorteile bieten. Man hängt die Gegenstände als Anoden in ein schwaches Säurebad (Salz- oder Schwefelsäure), verbindet sie also mit dem positiven Pole einer Stromquelle, und hängt ihnen ein mit dem negativen Pole verbundenes Metallblech (Kupfer oder Messing) gegenüber ins Bad.

Nach einem Patente der Vereinigten Elektr. Ges. Wien-Budapest wird zum elektrolytischen Beizen eine 20%ige alkalische Lösung von Kochsalz oder Glaubersalz verwendet und das zu beizende Metall dient als Anode; beim Stromdurchgange wird der Elektrolyt in die an den Kathoden abgeschiedenen Natriumjonen und die an den Anoden abgeschiedenen SO_4 und Chlorjonen gespalten, welche letztere die Beizwirkung hervorbringen.

Dieser Elektrolyt kann auch zum gleichzeitigen Entfetten und Beizen von Metallblechen etc. verwendet werden, z. B. von Schwarzblechen, die für die Herstellung von Weissblechen oder zur galvanischen Verzinkung bestimmt sind. Man hängt zu diesem Zwecke die Schwarzbleche auf die Anoden- und Warenstangen des Bades und lässt einen Strom durch die Anoden eintreten; hierbei werden die als Kathoden dienenden Bleche durch das sekundär gebildete Ätznatron entfettet. Ist dies geschehen, so wechselt man die Richtung des Stromes; die bisherigen Kathoden werden zu Anoden, die bisherigen Anoden zu Kathoden; erstere werden nun, nachdem sie vorher entfettet wurden, durch die abgeschiedenen Anionen gebeizt, letztere entfettet. Ist das Beizen beendet, so entfernt man die zuletzt als Anoden dienenden Bleche aus dem Bade, hängt dafür neue an ihre Stelle und wechselt wieder die Stromrichtung, so dass sich also ein kontinuierlicher Entfettungs- und Beizbetrieb herstellen lässt. Nach den Angaben des „Metallarbeiter“ 1901 S. 800 dauert das Beizen bei ca. 90 Amper und 4 Volt per Quadratmeter ungefähr 1/2 Stunde.

Die Zeitdauer des Beizens in Säure richtet sich ganz nach der mehr oder weniger starken Schicht (Gusshaut, Glühspan), die durch das Beizen entfernt oder erweicht werden soll, und man kann purch öfteres Scheuern mit Sand oder Bimsstein die Beizdauer abkürzen nnd den Beizprozess wesentlich unterstützen.

Die gebeizten Gegenstände werden, sofern sie mechanisch weiter bearbeitet werden sollen, gespült, in heisses Wasser getaucht und in Sägespänen getrocknet. Es ist vorteilhaft, das Spülwasser durch Zusatz von Ätzkali oder Soda u. s. w. alkalisch zu machen, um die in den Poren haftende Säure zu neutralisieren.

Zinkwaren werden selten gebeizt und nur dann, wenn sie eine sehr starke Oxydschicht zeigen; das Beizen geschieht dann ebenfalls mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure unter Bürsten mit feinem Bimssteinpulver. Eine nach unseren Erfahrungen ebenfalls sehr brauchbare Brenne für Zink besteht aus 100 Gewichtsteilen Schwefelsäure, 100 Gewichtsteilen Salpetersäure und 1 Gewichtsteil Kochsalz, in welche Mischung man die Zinkgegenstände eine Sekunde eintaucht und schnell in frischem, häufig gewechseltem Wasser abspült. In den häufigsten Fällen genügt aber für Zink die mechanische Vorbereitung.

Gelbbrennen. Kupfer und dessen Legierungen Messing, Bronze, Tombak, Neusilber werden in einer Säuremischung blank gemacht, die man die Gelbbrenne nennt. Die Operation des Blankmachens heisst das Gelbbrennen.

Die Gelbbrenne ist eine Mischung aus Salpetersäure, Schwefelsäure, Kochsalz und Glanzruss, und zwar besteht eine geeignete Gelbbrenne aus

50 Gewichtst. Schwefelsäure 66° Bé.,
100 „ Salpetersäure 36° Bé.,
1 „ Kochsalz
1 „ Glanzruss.

Die Gegenstände werden, nachdem sie vorher entfettet und in verdünnter Schwefelsäure zur Entfernung des braunen, von Kupferoxydul herrührenden Überzuges gebeizt wurden, in diese Brenne unter Bewegen einige Sekunden, resp. so lange eingetaucht, bis sie blankes Aussehen zeigen, und müssen dann sofort in viel Wasser gut gespült werden, um die weitere Einwirkung der Gelbbrennflüssigkeit aufzuheben. Es ist unbedingt nötig, vor dem Gelbbrennen die Kupferlegierungen, sofern sie einen braunen Überzug besitzen, erst in Schwefelsäure behufs dessen Entfernung zu beizen, da sie sich andernfalls nicht gleichmässig gelb brennen lassen.

Sollen Waren aus Kupfer oder dessen Legierungen nach dem Gelbbrennen nicht mechanisch weiter vorbereitet werden, will man die gelbgebrannten Gegenstände nicht sofort galvanisieren, oder

sollen dieselben gelbgebrannt in den Handel kommen, so empfiehlt es sich, das Gelbbrennen in zwei Operationen auszuführen, indem man die Waren erst in der Vorbrenne behandelt und in der Glanzbrenne auf Glanz brennt. Die Vorbrenne besteht aus

200	Gewichtst.	Salpetersäure 36° Bé.,
1	„	Kochsalz,
2	„	Glanzruss.

In dieser Vorbrenne belässt man die, sofern nötig, erst in verdünnter Schwefelsäure gebeizten Gegenstände, bis alles Unreine entfernt ist, spült in viel Wasser ab, taucht sie in kochendes Wasser damit sie schnell trocknen, und zieht sie durch die Glanzbrenne die aus

75	Gewichtst.	Salpetersäure 40° Bé.,
100	„	Schwefelsäure 66° Bé.,
1	„	Kochsalz

besteht. Es ist nicht ratsam, die nach dem Vorbrennen abgespülten feuchten Gegenstände direkt in die Glanzbrenne zu bringen, denn zur Erzielung eines schönen reinen Glanzes ist es unbedingt erforderlich, dass die Glanzbrenne möglichst wasserfrei bleibe; es müssen deshalb die in der Vorbrenne gebrannten Gegenstände ers durch Erwärmen in heissem Wasser und Abschleudern desselben trocken gemacht werden. Die glanzgebrannten Gegenstände sind gründlich in grosssen Mengen öfters gewechselten Wassers, am besten in fliessendem Wasser, von det anhaftenden Brenne zu befreien.

Die gelbgebrannten Waren dürfen nicht an der Luft liegen bleiben, sondern müssen, sofern sie nicht mechanisch weiter behandelt werden sollen, sofort ins Bad gebracht oder, wenn dies nicht sogleich tunlich, unter reinem Wasser aufbewahrt werden. Gelbgebrannte Waren, die nicht galvanisiert werden, sondern in diesem Zustande bleiben sollen, müssen nach dem sorgfältigen Abspülen noch durch eine Weinsteinlösung gezogen und durch Eintauchen in kochendes reines Wasser und Abreiben mit Sägemehl getrocknet werden.

Lötstellen, die mit Zinn gelötet, sowie etwaige Eisenteile werden durch das Gelbbrennen schwarz und müssen durch Putzen mit Bimsstein oder durch Kratzen wieder blank gemacht werden.

Mattbrennen. Häufig sollen blanke Gegenstände aus Messing oder anderen Kupferlegierungen mattgebrannt werden, damit sie auch nach dem Galvanisieren ein hübsches Matt zeigen. Es lässt

sich das Mattieren auf verschiedene Weise erreichen. Jede Glanzbrenne wirkt als Mattbrenne, wenn man die Waren längere Zeit und bei erhöhter Temperatur der Einwirkung der Brenne aussetzt. Wirksamer erfolgt aber das Mattieren, wenn man der Brenne Zinkvitriol zusetzt, und zwar fällt die Mattierung desto stärker aus, je mehr Zinkvitriol zugesetzt wird.

Eine gute Mattbrenne stellt man dar durch Zugiessen einer Lösung von 10 g Zinkvitriol in 50 g Wasser zu der erkalteten Mischung von 3 kg Salpetersäure 36° Bé., 2 kg Schwefelsäure 66° Bé. und 15 g Kochsalz. Je nach der Nüance, die man erreichen will, lässt man die Gegenstände 2—10 Minuten in der Brenne, aus der sie mit einem fahlen, erdigen Aussehen kommen, zieht sie ganz schnell durch eine reine Glanzbrenne, wodurch sie den matten Glanz erhalten, und spült schnell in viel und reinem Wasser.

Zur Erzeugung einer mattgekörnten (grainierten) Fläche durch Beizen ist auch folgende Mischung aus 1 Raumteil gesättigter Lösung von doppeltchromsaurem Kali in Wasser und zwei Raumteilen konzentrierter Salzsäure zu empfehlen. In dieser Mischung lässt man die Messingwaren mehrere Stunden liegen, zieht sie schnell durch die Glanzbrenne und spült in viel und öfters gewechseltem Wasser ab.

Ein zartes Matt lässt sich durch das elektrolytische Beizen oder Ätzen herstellen, zu welchem Zwecke man in der auf Seite 203 angegebenen Weise verfährt.

Über andere Mattier-Verfahren wird bei „Vergoldung" noch zu sprechen sein.

Im allgemeinen lässt sich sagen, dass es weniger auf die Zusammensetzung der Brenne, als auf geschicktes und schnelles Manipulieren ankommt; wir haben mit den oben angeführten Mischungen stets gute Resultate erzielt und sehen keine Veranlassung, die unzähligen Vorschriften, die für Brennen gegeben sind, hier anzuführen. Die Hauptsache ist stets ein möglichst wasserfreies Säuregemisch, Anwesenheit von Untersalpetersäure, die infolge von Zusatz organischer Stoffe (Glanzruss, Sägespäne etc.) durch Reduktion der Salpetersäure erzeugt nd von Chlor, dasu durch Einwirkung der Schwefelsäure auf das Kochsalz gebildet wird.

Das Quantum der Gelbbrenne sei niemals zu klein, da sich das Säuregemisch beim Gelbbrennen erhitzt, die erhöhte Temperatur aber eine sehr rapide, oft gar nicht kontrollierbare Wirkung äussert, die zumal bei feinen Bijouterieartikeln leicht ein

Zerfressen derselben zur Folge hat. Es ist deshalb nötig, die Säuremischung nach ihrer Darstellung gehörig abkühlen zu lassen; man giesse die Schwefelsäure zur Salpetersäure (nicht umgekehrt!!) und lasse die sich hierdurch stark erhitzende Mischung mindestens auf Tagestemperatur abkühlen. Es ist vorteilhaft, die Gefässe, welche die Brenne enthalten, in einen Behälter zu stellen, um durch Wasserzufluss in denselben die Brennen zu kühlen. Im Winter arbeiten die Gelbbrennen träge und dann empfiehlt es sich, die Temperatur derselben durch Zufluss von warmem Wasser oder durch Einleiten von Dampf in das äussere Gefäss zu erhöhen.

Vorteilhaft ist es auf alle Fälle, die gelb zu brennenden Gegenstände vorher gründlich nach einer der nachfolgend angegebenen Methoden zu entfetten, um einer ganz gleichmässigen Einwirkung der Brennen auf alle Teile der Gegenstände sicher zu sein.

Beim Gelbbrennen bilden sich reichliche Mengen Dämpfe, die der Gesundheit der Arbeiter nachteilig sind, wie auch auf die im Bereiche dieser Dämpfe befindlichen Metallwaren korrodierend wirken. Das Gelbbrennen muss deshalb entweder im Freien, oder unter einem sehr gut ziehenden Dunstabzuge ausgeführt werden.

In grossen Metallwarenfabriken entweichen häufig beim Gelbbrennen so ansehnliche Mengen Säuredämpfe, dass durch diese eine Belästigung der Nachbarschaft erfolgt, und es können die Fabrikanten in die Lage kommen, durch behördliche Verordnung zur Beseitigung dieses Übelstandes angehalten zu werden. Man erreicht dies am besten durch eine kleine Absorptionsanlage in folgender Weise:

Den höchsten Punkt des Dunstabzuges *D* verbindet man durch ein weites Tonrohr *R* mit einem in Zement gemauerten Reservoir *A* derart, dass *R* einige Centimeter über dem durch ein Abflussrohr *b* auf gleicher Höhe gehaltenen Flüssigkeitsspiegel in das Reservoir einmündet. Letzteres ist oben durch ein Gewölbe geschlossen, durch welches die Wasserzuflussleitung *W* dicht eingeführt ist; unterhalb des aus Holz hergestellten, mit Ebonitlack gestrichenen Siebeinsatzes *S* führt ein weites Tonrohr R_1 nach dem hohen Dampfschornsteine, oder man führt an dieser Stelle das Saugrohr eines Dampfstrahlgebläses ein, durch welches die Luft aus dem Dunstabzuge durch das Reservoir hindurchgesaugt wird, die man dann entweder ins Freie oder in einen Schornstein treten lässt. Durch das Mannloch *M* füllt man auf den Siebboden S_1 des Reservoirs grosse Stücke Kreide oder Kalkstein, und es gestaltet sich der Betrieb nun folgendermassen. Ein dünner Wasserstrahl fällt auf den Siebboden *S*, verteilt sich daselbst und berieselt die Kreideschicht; die mit Säuredämpfen geschwängerte Luft des Gelbbrennraumes bewegt sich infolge des Zuges des Dampfschornsteines, eines Dampfstrahlgebläses oder Ventilators von unten nach oben und gibt ihren Säuregehalt an die Kalkschicht ab, während die gebildete neutrale Lösung von salpetersaurem Kalke und Chlorcalcium durch *b* kontinuierlich abfliesst.

Selbstverständlich lässt sich eine Absorption der Säuredämpfe auch noch durch anders konstruierte Apparate erreichen. Man kann z. B. die Dämpfe durch ein Dampfstrahlgebläse absaugen und in Kalkmilch drücken, oder das gleiche Resultat durch eine sogenannte Wasserluftpumpe erzielen.

Der bedeutende Säurekonsum grosser Metallwarenfabriken für die Gelbbrennerei kann es wünschenswert machen, aus den nicht mehr brauchbaren Brennen die Säuren und gleichzeitig auch das darin enthaltene Metall zu gewinnen. Wir geben hierfür das von uns mit Erfolg ausgeführte Verfahren wieder. Die alten Gelbbrennen werden mit $^{1}/_{4}$ ihres Volums konzentrierter Schwefelsäure vermischt und in einen kleinen Salpetersäure-Destillationsapparat gefüllt; bei mässiger Temperatur wird die Salpetersäure abdestilliert, in gekühlten Tonschlangen kondensiert und in Glasballons aufgefangen. Den von Salpetersäure der Hauptsache nach befreiten Rückstand

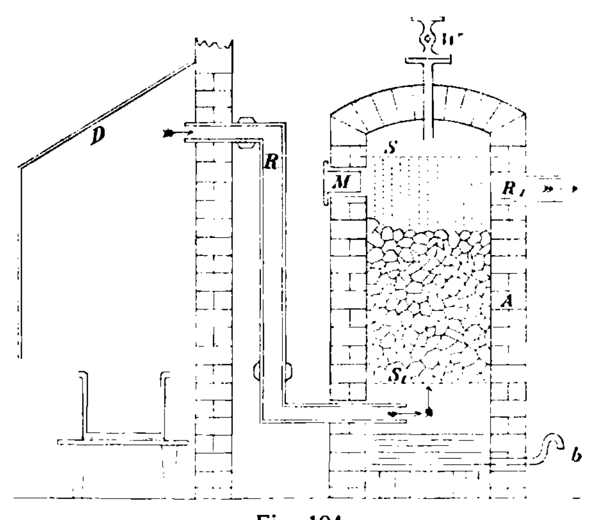


Fig. 104.

der Destillierblase gibt man in Wasser, fällt aus der blauen, Kupfer- und Zinkvitriol haltenden Lösung mit Zinkabfällen das Kupfer aus und setzt solange Zink nach, bis eine weitere Wasserstoffentwickelung nicht mehr stattfindet. Das abgeschiedene Zementkupfer wird durch Leinwandbeutel abfiltriert, gewaschen und getrocknet, die abfliessende Zinkvitriollauge wird zur Krystallisation verdampft, wodurch ein ziemlich reiner Zinkvitriol erhalten wird, für welchen in Färbereien, Kattundruckereien oder zur Darstellung von Zinkweiss ein guter Absatz zu erzielen ist.

Je nach den lokalen Verhältnissen, z. B. wenn für Zinkvitriol in der Nähe kein Absatz möglich, oder Zinkabfälle billig nicht zu erhalten sind, wird es vorteilhafter sein, auf die Gewinnung des Zinkes aus den Gelbbrennen zu verzichten. In diesem Falle versetzt man die Lauge, welche durch Vermischen des Inhaltes der Destillierblase mit Wasser erhalten wird, mit Kalkmilch, bis nur noch eine schwach saure Reaktion vorhanden ist,

lässt den gebildeten Gips absetzen, zieht die überstehende klare Lauge in ein anderes Reservoir und fällt das Kupfer durch Einbringen von altem Eisen aus. Auf gleiche Weise werden die ersten Spülwässer, in denen die gelbgebrannten Waren gewaschen wurden, behandelt. Das Zementkupfer wird gewaschen, getrocknet und am besten an eine Kupferraffinerie verkauft.

Entfetten und Dekapieren. Diese zwei Operationen müssen mit der peinlichsten Gewissenhaftigkeit ausgeführt werden, denn hiervon hängt der Hauptsache nach der Erfolg des Galvanisierens ab. Dieselben bezwecken, jede Spur Unreinheit, stamme dieselbe von der Berührung mit den Händen oder von der Polier- resp. Schleifmanipulation, zu entfernen und den durch das Entfetten mit den Laugen und sonstigen Entfettungsmitteln sich bildenden Anlauf (Oxydschicht) zu beseitigen.

Je nach der vorhergegangenen Behandlung der Waren ist das Entfetten eine einfachere oder kompliziertere Arbeit. Sind die Waren vom Schleifen oder Polieren mit viel Öl oder Fett und Schmutz behaftet, so empfiehlt es sich, das Anhaftende der Hauptsache nach durch Auswaschen in Benzin oder Petroleum zu entfernen. Vorteilhaft wird man diese Reinigung gleich nach Beendigung des Schleifens oder Polierens vornehmen, damit das Öl nicht eintrocknet und erhärtet, wie es bei den mit Wiener Kalk und Stearinöl vorpolierten Waren der Fall zu sein pflegt. Statt der Reinigung mit Benzin oder Petroleum kann man auch die Waren, sofern ihre Natur dies verträgt, in einer heissen Ätzlauge aus 1 Teil Ätzkali oder Ätznatron in 10 Teilen Wasser abkochen, bis die Fette durch die Alkalien verseift sind, worauf sich der aus dem Schleifpulver bestehende Schmutz leicht wegbürsten lässt. Statt der Lösung der kaustischen Alkalien lassen sich auch heisse Lösungen von Potasche oder Soda verwenden, jedoch ist deren Wirkung eine bedeutend langsamere und bietet keine Vorteile. Waren aus Zink, Zinn, Blei und Britannia dürfen mit dieser heissen Lauge nur kurze Zeit in Berührung bleiben, da diese Metalle angegriffen werden.

Die auf eine oder die andere Weise vom grössten Teile Fett befreiten Gegenstände werden zunächst in Wasser gespült und nun zur letzten gründlichen Entfettung mittels einer Borstenbürste mit einer Mischung aus Wasser, Ätzkalk und Schlämmkreide gebürstet, bis nach dem Abschwenken in Wasser sich alle Teile der Waren gleichmässig mit Wasser benetzt zeigen und keine unbenetzten Stellen (Fettinseln) mehr erkenntlich sind.

Die Kalkmischung stellt man dadurch dar, dass man 1 Teil frisch gebrannten, sandfreien Weisskalk oder frisch gebrannten Wiener Kalk mit Wasser zu staubfreiem Pulver löscht, mit diesem 1 Teil feinste Schlämmkreide innig vermischt und so lange unter Umrühren Wasser zugiesst, bis sich ein Brei von der Konsistenz eines Sirups gebildet hat.

Das unter dem Namen „Antipotash“ in den Handel gebrachte Entfettungspulver besteht der Hauptsache nach aus kohlensaurem Kalk und gelöschtem Graukalk mit geringen Mengen von Alkalien und etwas übermangansaurem Kali. Die Wirkung des Antipotash, das mit Wasser zu einem dünnflüssigen Brei angerührt werden soll, ist keinesfalls eine bessere, als die der gewöhnlichen Kalkmischung und die Angabe, dass bei der Entfettung mit Antipotash die vorhergehende Entfettung durch heisse Ätzlauge überflüssig sei, ist eine falsche. Für flache Gegenstände ohne Löcher und Höhlungen mag es zutreffen, für solche kann auch die heisse Lauge bei Verwendung der Kalkmischung in Wegfall kommen. Wenn es sich aber um eine vollkommene Entfettung von hohlen Gegenständen oder solchen mit Löchern, Schraubengewinden etc. handelt, die dem Abbürsten mit dem Entfettungspulver nicht zugängig sind, muss unbedingt die Verseifung der Fette durch heisse alkalische Laugen oder das Weglösen des Fettes durch das weiter unten beschriebene Benzin-Verfahren vorangehen.

Wir haben beobachten können, dass bei Lenkstangen von Fahrrädern und von Trittkurbeln häufig der Nickelniederschlag um die Höhlungen herum abblätterte und fanden bei näherer Untersuchung, dass sich in den Höhlungen noch Schleifschmiere befand, deren Fettgehalt sich im Bade herausschwemmt und die am nächsten befindlichen Metallteile überzieht, wodurch natürlich ein festes Anhaften des Niederschlages auf dem Grundmetalle zur Unmöglichkeit wird. Seitdem der Vertrieb des Antipotash mit den falschen Angaben stattfindet, haben sich solche Fälle gehäuft, in denen dann dem Bade die Schuld zugemessen wird, während sie allein nur auf die ungenügende Entfettung zurückzuführen ist. Gediegene Galvaniseure werden sich durch solche falsche Anpreisungen nicht irre machen lassen und ruhig bei der bewährten heissen Vorentfettung bleiben, die Höhlungen auch besonders mit einem Stückchen Rundholz, um das ein Lappen gewickelt ist, mit Kalkmischung gründlich ausreiben; aber das Gros der Vernickler, denen oftmals die elementarsten Kenntnisse der galvanischen Prozesse fehlen, greifen solche Neuheiten,

zumal wenn sie einen fremden, ihnen unverständlichen Namen führen, gern auf, wenn sie hoffen können, sich dadurch die Entfettung erleichtern zu können.

Da das Antipotash ausserdem die Haut ebenso stark, wenn nicht noch stärker angreift, als die obenerwähnte Kalkmischung, so sollte von dessen Verwendung ganz abgesehen werden.

Bei manchen Gegenständen bietet deren Form gewisse Schwierigkeiten beim Entfetten, die Bürste kann tieferliegende Teile nicht erreichen, wie z. B. bei Schlittschuhen, welche oft im zusammengesetzten Zustande vernickelt werden sollen, was aber an und für sich nicht rationell ist, sondern der Bequemlichkeit, bez. der Billigkeit halber geschieht. In diesem Falle beschränkt man sich darauf, die Waren nacheinander durch drei verschiedene mit Benzin gefüllte Gefässe zu ziehen; im ersten Benzin wird das meiste Fett gelöst, der Rest im zweiten und das dritte dient zum Abschwenken. Ist das Benzin im ersten Gefässe zu fettreich geworden, so füllt man dieses mit neuem Benzin und es dient nun als drittes Gefäss, während das frühere zweite zum ersten wird. Nach dem Abschwenken der Waren im dritten Benzingefässe taucht man die Waren in heisses Wasser, hierauf schwenkt man sie einige Sekunden in dünner Kalkmilch und spült gründlich mit Wasser ab. Die Behandlung mit Kalkmilch empfehle ich bei den in Benzin entfetteten Waren nicht zu unterlassen.

Neuerdings ist eine elektrolytische Entfettung empfohlen worden, welche darin besteht, dass die zu entfettenden Gegenstände als Kathode in eine heisse Lösung von Kochsalz oder Pottasche eingehängt und einer Elektrolyse mit grossen Stromdichten unterworfen werden. Der Elektrolyt wird hierbei in das an der Kathode abgeschiedene Jon Kalium, welches als solches nicht existieren kann und Ätzkali bildet, zerlegt, anderseits entweicht an der Anode Chlor bez. Kohlensäure. Das Verfahren kommt also auf eine Verseifung des Fettes durch das Ätzkali im status nascendi hinaus und es hat sich bei unseren Versuchen gezeigt, dass für die Galvanisierung derart behandelter Waren ein nochmaliges gründliches Abbürsten oder Abreiben mit Kalkmischung durchaus erforderlich ist.

Selbstverständlich müssen die Waren vor dem Entfetten an die zum Einhängen ins galvanische Bad dienenden Metalldrähte gebunden werden, um eine spätere Berührung mit den Händen zu vermeiden.

Durch die Entfettung auf nassem Wege bildet sich auf den leicht oxydabeln Metallen eine, dem Auge häufig nicht bemerkbare Oxydschicht, ein Anlauf, und zur Entfernung desselben müssen die Gegenstände dekapiert werden. Das Dekapieren bezweckt also die chemische Auflösung dieser Oxydschicht, und es ist klar, dass je nach der Natur derselben die Dekapierflüssigkeit eine verschiedene sein muss.

Eisen- und Stahlwaren, sowie Zinkgegenstände dekapiert man durch ein ganz kurzes Eintauchen in ein Gemisch aus 1 Gewichtsteil Schwefelsäure in 20 Teilen Wasser und spült schnell in reinem Wasser ab. Bei hochglanzpolierten Eisen- und Stahlwaren empfehlen wir auf Grund langjähriger Erfahrungen, dem Dekapieren ein nochmaliges rasches Bürsten mit Kalkbrei folgen zu lassen, schnell zu spülen und ohne Verzug ins Bad einzuhängen.

Kupfer, Messing, Bronze, Neusilber, Tombak dekapiert man am besten und sichersten in einer verdünnten Lösung von Cyankalium in Wasser (1 Tl. Cyankalium von 60 % in 15—20 Tl. Wasser), spült in Wasser und bringt ins Bad.

Blei und Britannia können in einem schwach mit Salpetersäure angesäuerten Wasser dekapiert werden.

Die galvanischen Lösungen.

(Elektrolyte, Bäder.)

Nächst der sachgemässen mechanischen und chemischen Vorbehandlung der Waren hängt der Erfolg des Galvanisierprozesses von der geeigneten Zusammensetzung der galvanischen Lösungen (Bäder) und der richtigen Stromstärke, die zum Niederschlagen der Metalle in das Bad geleitet wird, ab. Über letztere ist das Wesentliche bereits im Kapitel „Galvanische Einrichtungen im besonderen“ besprochen worden und wird bei den einzelnen Galvanisierprozessen nochmals darauf zurückgekommen werden. Wir beschäftigen uns daher zunächst mit den für die Bereitung der Bäder im allgemeinen zu beachtenden Regeln.

Das Lösungsmittel für alle galvanischen Bäder, mit Ausnahme der nach dem Patente von Marino mit Glyzerin bereiteten, ist das Wasser, und dessen Beschaffenheit ist durchaus nicht so nebensächlich, wie dies häufig angenommen wird.

Quell- und Brunnenwasser enthält häufig ansehnliche Mengen von Kalk, Magnesia, Kochsalz, Eisen u. s. w., deren Vor-

handensein zu mancherlei Ausscheidungen in den Bädern Veranlassung werden kann; Flusswasser dagegen ist oft derart mit organischen Substanzen geschwängert, dass auch dessen Verwendung ohne weiteres nicht zu empfehlen ist.

Am geeignetsten zur Bereitung der galvanischen Lösungen ist zweifellos das destillierte Wasser oder in Ermangelung desselben Regenwasser, wenn man Sorge trägt, dass dasselbe nicht von Zink- oder sonstigen Metalldächern aufgefangen, und dass nicht das zuerst ablaufende, mit Staub verunreinigte Regenwasser gesammelt wird. Bei Verwendung von Regenwasser sollte dasselbe stets filtriert und in Glas-, Steinzeug- oder Holzgefässen aus gerbsäurefreiem Holze, nicht aber in Metallgefässen gesammelt werden. Ist man auf den Gebrauch von Fluss- Quell- oder Brunnenwasser angewiesen, so ist es unbedingt nötig, dasselbe vor Gebrauch tüchtig abzukochen, um die kohlensauren alkalischen Erden, die sich durch den Kohlensäuregehalt der Wässer in Lösung befinden, zur Abscheidung zu bringen, und das abgekochte Wasser zu filtrieren, Durch das Abkochen wird auch ein etwaiger Schwefelwasserstoffgehalt des Wassers, der sich, obschon nicht häufig, doch im Wasser aus verschiedenen Ursachen finden könnte, verjagt.

Reinheit der Chemikalien. Ein zweiter und wichtiger Faktor ist die Reinheit der zu den Bädern verwendeten Chemikalien. Die ungeeignetste Beschaffenheit der Chemikalien ist in den meisten Fällen der Grund, dass die galvanischen Bäder vorzeitig versagen und häufig zu ganz abnormen Erscheinungen Veranlassung geben, die der Galvaniseur oftmals nicht erklären und die ihn zur Verzweiflung bringen können. Nehmen wir z. B. das Chlorzink an, welches sich in so sehr verschiedener Qualität im Handel befindet, und das für Färbereizwecke mit ca. 70% wirklichem Chlorzinkgehalt, für pharmaceutische Zwecke mit ca. 90%, für galvanische Zwecke mit 98—99% dargestellt wird, so ist es klar ersichtlich, dass ein Galvaniseur beim Bereiten eines Messingbades nach einer Vorschrift, die auf reines Chlorzink lautet, bei Verwendung eines für Färbereizwecke dargestellten Präparates ein Manko an Zinkmetall in seinem Bade haben wird, und dass der im Verhältnis zum vorhandenen Zink zu grosse Kupfergehalt des Bades rötliche Töne des Niederschlages veranlassen wird.

Ebenso wird man bei Verwendung eines Cyankalium, welches geringen Gehalt hat, nicht im stande sein, in der Menge, die vorgeschrieben ist, die Lösung von Kupfer- oder Zinksalzen zu bewirken,

wenn die Vorschrift sich auf ein reingeschmolzenes Produkt von 98 % bezieht. Es wird ferner ein Cyankalium, zu dessen Darstellung der Fabrikant ein Blutlaugensalz verwendet, welches schwefelsaures Kali enthält, infolge der Bildung von Schwefelcyankalium verschiedene störende Einflüsse (Blasenbildung im Niederschlage) bewirken, deren Erklärung dem Praktiker, der im guten Glauben an die Reinheit der verwendeten Chemikalien die Gründe für die abnormen Erscheinungen anderweitig sucht, Schwierigkeiten verursacht.

In gleicher Weise kann das schwefligsaure Natron, wenn nicht das passende Präparat verwendet wird, zu den grössten Unannehmlichkeiten Veranlassung geben. Es gibt ein krystallisiertes neutrales Salz, welches für manche Goldbäder Anwendung findet und ein zur Darstellung der Kupfer- und Messingbäder dienendes doppeltschwefligsaures Natron in Pulverform. Würde letzteres zur Darstellung von Goldbädern verwendet, so würde das Gold aus der Lösung seiner Salze reduziert und als braunes Pulver niedergeschlagen werden.

Oder wird zur Bereitung der Nickelbäder ein kupferhaltiges Nickelsalz verwendet, wie solches hier und da zu einem Preise angeboten wird, zu dem ein reines Produkt überhaupt nicht darstellbar ist, so wird die Vernickelung nie rein silberweiss ausfallen, sondern Nüancen zeigen, welche der reinen Nickelfarbe nicht entfernt ähnlich sind.

Es mögen diese Beispiele zeigen, wie vorsichtig der Praktiker in der Wahl seiner Bezugsquellen sein muss, um sich vor Opfern an Zeit und Geld zu bewahren. Es sei hierbei gleich erwähnt, dass sich alle im folgenden gegebenen Vorschriften auf reine Produkte beziehen, die für die Ausgiebigkeit der Bäder die grösste Gewähr bieten; da, wo mindergrädige Produkte Verwendung finden können, ist der Gehalt besonders bemerkt.

Konzentration. Für die Konzentration der verschiedenen Bäder lassen sich allgemeine Vorschriften nicht geben. Für die Preisbestimmung der Bäder ist die spezifische Schwere derselben nicht massgebend, da diese von dem Gehalte an Leitungssalzen beeinflusst wird; so lässt sich ein Messing- oder Kupferbad durch Zusatz von Soda spezifisch schwer machen, wodurch sie lediglich grösseren Widerstand erreichen und ihr Wert in Bezug auf ihre praktische Leistung sich eher verringert.

Ist die Zusammensetzung der Bäder bekannt, weiss man wie viele Grade Beaumé ein Bad schwer ist, wenn es richtig und

neu bereitet ist, so lassen Veränderungen der spezifischen Schwere Schlüsse auf den Zustand des Bades zu. Zeigte z. B. ein Nickelbad nach seiner Bereitung die normale Schwere für Nickelbäder, nämlich 7°, und wir finden später, dass es 9° wiegt, so ist die grössere Schwere entweder durch Verdampfen von Wasser oder durch übermässiges Auffrischen oder Verstärken des Bades hervorgerufen. Ein solches zu schwer gewordenes Bad liefert meistens dunkle und fleckige Vernickelung, der Niederschlag bildet sich träge, bei stärkerem Strome blättert der Niederschlag leicht ab und das Aräometer lässt uns erkennen, dass die Ursache nicht in einer Verunreinigung des Bades, sondern in dessen Überkonzentration liegt. Überkonzentrierte Bäder scheiden an den Anoden und an den Wänden der Wannen leicht Salze in Krystallen ab, was keinesfalls stattfinden darf; es liegt sogar die Gefahr nahe, dass sich mikroskopische Kryställchen auf den Waren ablagern und zu Löchern im Niederschlage Veranlassung geben.

Ein galvanisches Bad darf nicht metallarm sein, weil es in diesem Falle bald ausgearbeitet ist, und sich auch in metallarmen Bädern die Niederschläge langsamer und weniger dicht bilden als in einem Bade mit richtigem Gehalt.

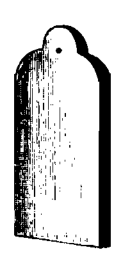
Man wird im Sommer, wo die Bäder höhere Temperatur besitzen, ein Bad konzentrierter machen können als im Winter; scheiden sich Krystalle aus, auch wenn das Bad eine Temperatur von 12° R. = 15° C. besitzt, so muss dasselbe durch Wasserzusatz so lange verdünnt werden, bis eine weitere Krystallbildung nicht erfolgt, wenn man die ausgeschiedenen Salze in heissem Wasser gelöst und dem Bade wieder zugesetzt hatte.

Bewegung der Bäder. Damit alle Schichten des Bades einen gleichen Metallgehalt aufweisen, ist es empfehlenswert, die Lösung am Abend nach beendigter Tagesarbeit mit einer Holzkrücke mehrmals durchzurühren. Die Bäder werden aus praktischen Gründen gewöhnlich um ein Viertel bis Dritteil tiefer gewählt, als der Länge der zu galvanisierenden Gegenstände entspricht; infolgedessen werden die zwischen den Anoden und Waren befindlichen Flüssigkeitsschichten metallärmer als die am Boden befindlichen und das Durchrühren bezweckt die Herstellung des gleichen Metallgehaltes, der gleichen Konzentration, in allen Teilen des Bades.

Mit diesem Durchrühren des Bades verbindet man zweckmässig eine Untersuchung, ob sich am Boden der Wanne Metallgegenstände, die sich von den Aufhängedrähten gelöst haben und ins Bad

gefallen sind, befinden. Diese müssen herausgefischt werden, da sie von manchen Bädern gelöst, die Bäder aber hierdurch verdorben werden. Besonders bei Nickelbädern muss diese Untersuchung gründlich vorgenommen werden.

Die Flüssigkeitsschichten, welche mit den Anoden in Berührung sind, werden durch Aufnahme von Metall spezifisch schwerer als die übrigen Schichten und senken sich daher zu Boden; dagegen werden diejenigen Flüssigkeitsschichten, welche an die Waren Metall abgeben, spezifisch leichter und steigen nach oben. Es findet kein vollkommener Ausgleich statt und hieraus resultieren mehrere Übelstände. Da die schwerere und gesättigtere Flüssigkeit dem Strome grösseren Widerstand bietet, so werden die Anoden vorzugsweise in ihren höheren Partien angegriffen, wo sich die spezifisch leichtere Flüssigkeitsschicht befindet; praktisch bewiesen wird dies durch das Aussehen der Anoden, die meistens nach längerer Betriebsdauer die in Fig. 105 skizzierte Form annehmen, während sie anfänglich viereckig waren.


Fig. 105.

Anderenteils erhalten die Partien der Kathoden (Waren), die sich nach der Oberfläche des Bades mit metallärmeren Flüssigkeitsschichten in Berührung befinden, weniger starken Niederschlag als die unteren Partien, die in metallreicheres Bad tauchen. Enthält nun ein Bad noch freie Säure und ist die Differenz in der spezifischen Schwere der unteren und oberen Flüssigkeitsschichten eine einigermassen bedeutende, so wird eine Konzentrationskette gebildet und es erzeugt sich ein Strom, der dahin wirkt, dass sich Metall von den oberen Teilen löst und auf den unteren niederschlägt. Es erklärt sich hieraus die Erscheinung, dass sich ein Niederschlag an den höheren Partien der Waren wieder auflösen kann, selbst wenn von einer äusseren Stromquelle ein Strom (allerdings nur wenn dieser sehr schwach ist) in das Bad geleitet wird.

Manche Autoren gehen deshalb so weit, zu verlangen, dass die galvanischen Lösungen während des Galvanisierprozesses durch mechanische Vorrichtungen in beständiger Bewegung sein sollen. Nach Ansicht des Verfassers ist dies zu weit gegangen, wenn man durch die Bewegung nur die oben erwähnten Übelstände beseitigen will; denn durch die Bewegung der Flüssigkeit beim Einhängen und Herausnehmen der Waren wird an und für sich bis zu einem gewissen Grade eine Homogenität der Lösung bewirkt; es findet demnach in einem Bade, solange Waren ein- und ausgehängt werden,

stets eine Bewegung statt, an der sich alle zwischen Waren und Anoden befindlichen Schichten Flüssigkeit beteiligen, während nur die tiefsten, mit den Waren und Anoden nicht in Berührung befindlichen Flüssigkeitsschichten sich in Stagnation befinden.

Ein Vorteil der beständigen Bewegung der galvanischen Lösung ist beim Versilbern, bei der Nickelplastik und bei der galvanoplastischen Reproduktion im sauren Kupferbade, in welchen Bädern die Waren gewöhnlich längere Zeit hängen bleiben, zu beobachten. Es ist bei beständiger Bewegung des Bades möglich, mit grösseren Stromdichten zu arbeiten, dadurch in kürzerer Zeit die Niederschläge zu vollenden und beim Versilbern die Stromstreifen, bei der galvanoplastischen Reproduktion die Knospenbildung bis zu einem gewissen Grade zu vermeiden. Zweifellos gestattet auch beim Vernickeln die beständige Bewegung des Elektrolyten stärkere Niederschläge in kürzerer Zeit und ohne vorzeitiges Mattwerden des Niederschlages zu erzielen.

Die beständige Bewegung liegt auch im Interesse der schnelleren Entfernung der an den Waren sich abscheidenden Wasserstoffbläschen, man erreicht aber den gleichen Zweck ohne komplizierte Vorrichtungen, wo solche sonst nicht wünschenswert sind, wenn man sich daran gewöhnt, bei jedesmaligem Einhängen eines Gegenstandes mit dem Finger einen leichten Schlag gegen die Warenstange des Bades auszuführen.

Bei den einzelnen galvanischen Prozessen werden wir angeben, für welche Fälle die beständige Bewegung des Elektrolyten nötig ist.

Temperatur der Bäder. Über die Temperatur der galvanischen Lösungen ist bereits Seite 107 die Rede gewesen und es sind daselbst Mittel angegeben worden, zu kühle Lösungen auf ihren richtigen Wärmegrad zu bringen. Die galvanischen Bäder, welche im kalten Zustande verwendet werden, sollen keinesfalls unter 15° C. (= 12° R.) herabsinken, besser aber ist es, sie auf einer Temperatur von 18—20° C. zu erhalten.

Je wärmer ein Bad ist, desto geringer ist sein spezifischer Widerstand, und desto grösser ist sein Leitungsvermögen, weil die im Bade gelösten Salze in der Wärme mehr dissoziert sind als im kalten Zustande des Elektrolyten. In warmen Lösungen entweichen auch die von den Kathoden abgeschiedenen Wasserstoffbläschen ungleich schneller als in kalten Etektrolyten, folglich ist die Möglichkeit der Wasserstoffokklusion, welche nach allgemeiner Ansicht zum Abblättern der Niederschläge die hauptsächlichste Veranlassung gibt, verringert.

Abkochen der Bäder. Manche galvanischen Bäder müssen bei ihrer Bereitung aufgekocht werden, wenn sie sofort nach dem Erkalten gute und sichere Resultate liefern sollen. Das Aufkochen geschieht bei kleineren Bädern in Porzellan- oder irdenen Schalen oder Töpfen, bei grösseren Bädern in gut emaillierten Kesseln. Bei Verwendung emaillierter Kessel muss die Zusammensetzung der Emaille eine solche sein, dass sie vom Bade nicht angegriffen wird. Die Steinzeugwannen vertragen die Erwärmung nicht.

Die Verwendung von Metallgefässen ist zu vermeiden und höchstens das Abkochen der Kupfer- und Messingbäder in starkwandigen kupfernen Kesseln, die aber etwas angegriffen werden, statthaft. Kann man sich blank gescheuerte Kupferkessel nach dem Entfetten stark vernickeln, dadurch, dass man sie mit Nickelbad füllt, den Warenpol einer kräftigen Batterie oder Dynamomaschine mit dem Kupferkessel verbindet, und eine grössere Anzahl Nickelanoden, mit dem Anodenpol verbunden, einhängt, so kann ein solcher vernickelter Kessel zum Abkochen der Nickelbäder verwendet werden. Wir geben aber emaillierten Kesseln, grossen Schalen aus Nickelblech oder ausgebleiten Gefässen für Nickelbäder den Vorzug. Letztere erfordern überhaupt kein eigentliches Abkochen, aber die Nickelsalze und gewisse Leitungssalze, welche in Verbindung mit dem Nickelsalze das Bad bilden, lösen sich schwer in kaltem Wasser, weshalb man die Lösung in heissem Wasser bewerkstelligt.

Wenn zur Darstellung von Nickelbädern schwerlösliche Nickelsalze heiss aufgelöst werden müssen, so kann in Ermangelung eines geeigneten Gefässes derart verfahren werden, dass in einem blankgescheuerten kupfernen Kessel reines Wasser zum Sieden gebracht wird; mit dem heissen Wasser füllt man einen reinen Holzeimer, gewöhnlich 8—10 l haltend, schüttet die diesem Wasserquantum entsprechende Menge Nickelsalz in den Eimer und rührt mit einem Holze bis zur erfolgten Auflösung um. Man wiederholt dies bis alles Salz gelöst ist.

Bei sehr grossen Bädern würde dieses Verfahren zu zeitraubend sein und es ist daher besser, eine grosse ovale oder runde Holzbütte, wie solche vom Böttcher in beliebigen Grössen angefertigt werden, oder eine mit reinem Bleiblech ausgekleidete Wanne mit einer Dampfschlange aus Bleirohr zu versehen und den Inhalt der Bütte mittels Durchleiten von Dampf zum Kochen zu bringen.

Durcharbeiten der Bäder. Ist das Abkochen grosser Mengen Flüssigkeit nicht ausführbar, so erreicht man denselben Zweck, wenn man das Bad einige Zeit durch den Strom durcharbeiten lässt. Man hängt die Anodenstangen voll Anoden, an den Warenstangen befestigt man einige Platten aus gleichem Metalle und leitet einen mittelkräftigen Strom so lange ins Bad, bis ein von Zeit zu Zeit eingehängtes Warenobjekt sich regelrecht mit dem galvanischen Niederschlage bedeckt. Dieses Verfahren wird häufig und mit bestem Erfolge für grosse Messingbäder angewendet.

Wir lesen mit Verwunderung, dass gegen dieses Durcharbeitenlassen geeifert wird, weil es manchmal übertrieben und dadurch die Lösung „entmetallisiert“ (?) worden sei. Es liegt doch aber kein Grund vor, ein Verfahren zu beanstanden, weil Einzelne dasselbe verständnislos ausführten und wir meinen, dass Bäder, die ein mehrtägiges Durcharbeiten nicht vertragen und dabei metallarm werden, überhaupt nicht richtig zusammengesetzt sein können; denn ein tagtäglicher Galvanisierbetrieb stellt doch mit Recht die Anforderung an ein Bad, dass es länger aushält als solche kurze Zeit und zwar ohne dabei metallarm zu werden.

Filtrieren der Bäder. Sind die Lösungen nach ihrer Bereitung, resp. Abkochung, nicht ganz klar, so müssen dieselben filtriert werden, was bei grossen Bädern am besten durch Beutel aus feinem Filze, bei kleineren und besonders den Edelmetallbädern durch Filtrierpapier geschieht. Diese Entfernung suspendierter Teilchen ist notwendig, um deren Ablagerung auf den Waren zu verhindern, weil hierdurch Löcherchen im Niederschlage, Knospenbildung und Rauheiten entstehen können. Besser noch wird man die Bäder durch Ruhe klären lassen, die klare Lösung mittels Heber abziehen und nur das Trübe filtrieren.

Verhütung von Verunreinigungen. Um den Bädern eine lange Betriebsdauer zu sichern, müssen dieselben ängstlich vor jeder Verunreinigung behütet werden. Wenn nicht galvanisiert wird, hält man die Bäder zur Abhaltung des Staubes gut bedeckt. Die Waren müssen vor dem Einbringen ins Bad gründlich vom Entfettungsmaterial, resp. von der Dekapierflüssigkeit, befreit sein, da diese das Bad mit der Zeit verderben würden. Die Reinigung der Waren- und Anodenstangen mittels Schmirgel- oder Sandpapier geschehe niemals über dem Bade, weil hierbei die Oxyde des Metalls, aus dem die Leitungsstangen bestehen, ins Bad fallen und dieses verunreinigen würden.

Hat sich mit der Zeit eine erkennbare Staubdecke auf der Flüssigkeit angesammelt, so muss diese entfernt werden; denn andernfalls könnten sich Staubteilchen auf die Waren setzen und einer innigen Verbindung des Niederschlages mit dem Grundmetall hinderlich sein. Das Abziehen der Staubdecke geschieht bei grossen Bädern leicht dadurch, dass man ein Blatt Filtrier- oder Seidenpapier horizontal auf die Flüssigkeit legt und diese damit überfährt; der Staub setzt sich an das Papier und man wiederholt dies mit neuen Blättern reinen Papiers so oft, bis aller Staub vom Bade entfernt ist. Kleinere Bäder wird man besser filtrieren.

Die Wahl der Anoden für die verschiedenen galvanischen Bäder ist ebenfalls ein wichtiger Faktor zur Instandhaltung und Sicherung einer langen Lebensdauer, sowie zur Erzielung guter Resultate. Die Anoden müssen stets aus dem Metalle bestehen, welches aus der Lösung niedergeschlagen wird, und zwar soll das zu Anoden verwendete Metall rein und frei von anderen Beimischungen sein. Um das dem Bade durch den Galvanisierprozess entzogene Metall möglichst vollständig zu ersetzen, müssen die Anoden löslich sein, und es ist ein Unfug, wenn z. B. Nickelbäder mit unlöslichen Anoden aus Retortenkohle oder bei kleineren Bädern aus Platinblech beschickt werden, vorausgesetzt, dass die chemische Zusammensetzung des Bades nicht z. T. unlösliche Anoden verlangt. Unlösliche Anoden veranlassen ein stetes und schnelles Zurückgehen des Metallgehaltes, eine übermässige Säurebildung im Bade und, da sich Kohleteilchen loslösen, eine Verunreinigung der Lösung. Näheres über Anoden wird bei den einzelnen Bädern angegeben werden.

Aufsaugen der Niederschläge. Wenn auf eine rein metallische Fläche ein anderes Metall galvanisch niedergeschlagen wird, so dringt der erste Teil des Niederschlages in das Grundmetall ein und bildet eine Legierung.

Es lässt sich dies leicht durch Wiederholung der Versuche von Gore beweisen: Schlägt man auf Platinblech eine starke Kupferschicht nieder und erhitzt dann bis zur dunklen Rotglut, so lässt sich der Niederschlag vollkommen abschälen; erwärmt man das Platinblech mit Salpetersäure und wäscht gründlich mit Wasser ab, so erscheint es nach dem Trocknen ganz weiss und rein. Wird das Blech von neuem erhitzt, so schwärzt sich die Oberfläche wieder durch Kupferoxyd und man kann dieselben Operationen öfters wiederholen mit der Gewissheit, immer einen neuen Anflug von Kupferoxyd zu erhalten.

Dieses Eindringen des Niederschlages in das Grundmetall findet aber nicht nur während des Galvanisierens statt, sondern auch später und man kann häufig beobachten, dass z. B. Zinkgegenstände, die nur schwach verkupfert oder vermessingt waren, nach einiger Zeit wieder weiss werden. Da dies auch eintritt, wenn die Überzüge durch eine Lackschicht gegen atmosphärische Einflüsse geschützt sind, so bleibt als alleiniger Grund der übrig, dass der Niederschlag vom Grundmetalle aufgesaugt wird, wie sich dies auch durch eine Analyse nachweisen lässt. Mit dieser Tatsache muss gerechnet werden, wenn man Niederschläge herstellen will, die auf Dauerhaftigkeit Anspruch machen sollen.

Wirkung der Stromdichte. Nicht unbeeinflusst bleiben die Elektrolyte durch die grössere oder geringere Stromdichte, mit welcher gearbeitet wird. Je grösser die Stromdichte ist, desto mehr Metall wird an der Kathode niedergeschlagen, an der Anode aber kann sich die Oxydation des Metalles und seine Auflösung im Säurereste nicht im gleichen Tempo vollziehen, infolgedessen meist weitere Zersetzungen unter Abscheidung von Sauerstoffgas eintreten. Dadurch stellen sich aber auch grössere Konzentrationsverschiedenheiten ein, als wenn mit einer geringeren Stromdichte niedergeschlagen wird und es bleiben deshalb die Elektrolyte in der Konzentration am konstantesten, wenn die Stromdichte gering ist.

Stromausbeute. Im theoretischen Teile wurde bereits erörtert, dass die Abscheidungsprodukte der Elektrolyse oft sekundären Zersetzungen unterliegen. So bedeutet der an den Kathoden entweichende Wasserstoff einen Verlust an der elektrolysierenden Wirkung des Stromes, und es ist einleuchtend, dass dadurch die Menge des erzielten Niederschlages gegenüber den Werten, die nach dem Faraday'schen Gesetze erhalten werden sollten, zurückbleibt. Die in praxi erzielten Niederschlagsquanten auf die theoretisch berechneten Mengen bezogen bezeichnet man als die Stromausbeute eines Elektrolyten.

Reaktion der Bäder. Man unterscheidet saure, alkalische, neutrale und cyankalische Bäder. Die Feststellung der Reaktion eines Bades geschieht mittels geeigneter Reagenspapiere. So zeigt z. B. blaues Lackmuspapier die saure Beschaffenheit eines Bades dadurch an, dass es sich beim Eintauchen in das Bad rot färbt. Alle Säuren röten blaues Lackmuspapier, aber auch manche Metallsalze mit vollkommen neutralem Charakter bewirken die gleiche Farbenveränderung und man ist daher genötigt, noch andere Proben

anzustellen. Es wird z. B. Tropäolinpapier, welches eine gelbe Farbe besitzt, nur durch Mineralsäuren verändert und die gelbe Farbe in violett übergeführt. Ein Bad, welches sowohl blaues Lackmus rötet und Tropäolinpapier violett färbt wird daher unbedingt eine freie Mineralsäure enthalten, während ein Bad, welches nur blaues Lackmuspapier rötet, Tropäolinpapier aber nicht verändert, keine freie Mineralsäure, sondern eine organische Säure (Zitronen-, Weinsäure etc.) enthalten wird und u. U. bei einem Gehalt von gewissen Metallsalzen auch frei von organischer Säure sein kann.

Eine alkalische Reaktion des Bades wird durch Bläuung von rotem Lackmuspapier angezeigt, während bei neutraler Beschaffenheit eines Elektrolyten weder blaues noch rotes Lackmuspapier verändert werden.

Die cyankalischen Bäder zeigen im normalen Zustande stets eine alkalische Reaktion; auf Abweichungen soll später zurückgekommen werden.

Die allgemeinen Bedingungen, welche eine galvanische Lösung erfüllen muss, sind folgende:

1) Sie muss eine gute Leitungsfähigkeit besitzen;

2) muss das Bad auf die Anoden genügend lösend wirken;

3) es muss das Metall reichlich und in regulinischem Zustande abgeschieden werden;

4) darf das Bad nicht durch die zu galvanisierenden Metalle auf chemischem Wege, also durch einfaches Eintauchen, zersetzt werden, weil in solchem Falle die Adhäsion des Niederschlages am Grundmetalle verringert wird und

5) darf das Bad durch Luft und Licht nicht erheblich zersetzt werden.



Die galvanischen (elektrolytischen) Prozesse.

Vernickelung.

Obwohl die Vernickelung eines der jüngsten Kinder der Galvanostegie ist, so soll dieselbe doch zuerst beschrieben werden, da das Vernickeln in den letzten 25 Jahren und hauptsächlich infolge der Entwicklung der dynamo-elektrischen Maschinen eine Ausdehnung erreicht hat und immer neue Freunde gewinnt, wie dies bislang von keinem anderen galvanischen Prozesse gesagt werden kann. Der Grund dieser allgemeinen Verwendung der Nickelniederschläge liegt in den vorzüglichen Eigenschaften des Nickels selbst; die schöne Weisse des Metalles, die hohe Politurfähigkeit, die Widerstandsfähigkeit gegen atmosphärische Einflüsse und seine grosse Härte machen es geeignet, das Aussehen der Metallgegenstände aus unedlem Metall zu veredeln, sie den Silberwaren im Aussehen ähnlich zu machen, leicht oxydierbare Metalle gegen oxydierende Einflüsse zu schützen und weicheren Metallobjekten durch den Metallüberzug eine grössere Härte und Widerstandsfähigkeit gegen mechanische Einwirkung zu erteilen.

Eigenschaften des Nickels. Reines Nickel ist ein stark glänzendes, fast silberweisses Metall mit einem leichten Stich ins Stahlgrau; es ist hart und polierfähig, schmiedbar, lässt sich zu dünnen Platten auswalzen und zu Draht ziehen. Das spezifische Gewicht variiert von 8,3 (gegossene Nickelplatten) bis 9,2 (geschmiedete oder gewalzte Platten); das Nickel ist bei gewöhnlicher Temperatur magnetisch, verliert diese Eigenschaft aber beim Erwärmen auf 360° C.

Das Metall ist löslich in verdünnter Salpetersäure, konzentrierte Salpetersäure macht es passiv, d. h. unlöslich; Salzsäure und Schwefelsäure lösen es nur sehr langsam, besonders wenn sich das Nickel im kompakten Zustande befindet. Es oxydiert sich nur schwierig beim Glühen an der Luft und Schwefelwasserstoff bewirkt keine Schwarzfärbung (Unterschied vom Silber).

Gewisse Sachen greifen poliertes Nickel dagegen stark an, z. B. heisse Fette; andere, wie Essig, Bier, Senf, Thee und andere Aufgüsse machen es fleckig, weshalb die Vernickelung von Kochgeschirren oder die Anwendung nickelplattierter hochglanzpolierter Eisenbleche zu Kochgeschirren nicht empfehlenswert ist.

Das chemische Äquivalent des Nickels ist 58,6.

Nickelbäder. Die Vorschriften zur Bereitung von Nickelbädern sind kaum zu zählen. Viele Unberufene haben sich gemüssigt gesehen, solche Rezepte zu Vernickelungsbädern in die Welt hinauszuposaunen, häufig sehr zum Schaden derjenigen, welche nach solchen verkehrten Vorschriften zu arbeiten unternahmen. Es ist ganz sicher, dass solchen, zum Teil albernen, zum andern Teile absichtlich falschen Vorschriften der Vernickelungsprozess den Ruf verdankt, der heikelste aller galvanischen Prozesse zu sein und dies ist durchaus nicht der Fall. Es gibt im Gegenteil kaum eine Galvanisiermethode, die so wenig Anforderung an die Intelligenz des Ausführenden stellt, wie der Vernickelungsprozess, wenn nur einer genügend grossen Sauberkeit und den im übrigen einfachen Bedingungen Rechnung getragen wird, welche die Abscheidung des Nickels aus seinen Lösungen erfordert.

Es ist dies der Grund, weshalb denkende Galvaniseure selbst mit fehlerhaft zusammengesetzten Nickelbädern immer noch leidlich gute Resultate erzielen können, während unsaubere Arbeiter und Vernickler auch mit dem besten Bade nicht über Pfuscherarbeit hinauskommen.

Oftmals verlässt sich ein Fabrikant, welcher Vernickelung einrichtet, auf die Angaben seines engagierten Vernicklers und setzt nach diesen ein Nickelbad zusammen. Dabei findet man unter den Vernicklern einen grossen Prozentsatz Leute, welche nicht einmal die Nomenclatur der verwendeten Chemikalien beherrschen und noch viel weniger sich über die Wirkung der Bäder verschiedener Zusammensetzung auf verschiedene Metalle klar sind. Manche haben keine Idee davon, dass schwefelsaures Nickeloxydul und schwefelsaures Nickeloxydul-Ammon zwei verschiedene Salze sind und ganz

verschiedene Löslichkeit im Wasser haben; der eine bezeichnet das eine Salz kurzweg mit Nickeloxydul, der andere meint damit das Doppelsalz, ein dritter das kohlensaure Nickeloxydul und genau so ergeht es mit der Benennung der Leitungssalze.

Für den gewissenhaften Lieferanten ist es oft mit Mühe verknüpft, aus einer Bestellung den Kern herauszuschälen und gestattet er sich im Interesse des Fabrikanten auf die unrationelle Zusammensetzung des einzurichtenden Bades hinzuweisen und sachgemässe Vorschläge zu machen, so darf er sicher sein, den Zorn des Herrn Vernicklers für immer auf sich geladen zu haben. Dieser behauptet es besser zu wissen und geht dann die Vernickelung nicht vor sich, wie sie soll, so ist es nicht etwa die Schuld der falschen Zusammensetzung des Bades, nein, dann taugen die Chemikalien des betreffenden Lieferanten nichts, und man wendet sich an eine andere Bezugsquelle, um in neuer Auflage dasselbe traurige Resultat zu erleben und nach manchem Opfer an Zeit und Geld wird dem Fabrikanten endlich klar, dass er sich in seinem Vertrauensmanne getäuscht hat.

Wir sind weit davon entfernt, dem praktischen Vernickler aus seinem Mangel chemischer Kenntnisse einen Vorwurf zu machen, und ein denkender Arbeitgeber wird diese Kenntnis auch kaum voraussetzen. Wohl aber machen wir denjenigen Vernicklern einen Vorwurf, die sich mit Kenntnissen brüsten, die sie nicht besitzen und dadurch ihre Arbeitgeber in Verluste stürzen. Würden sich unsere Vernickler darauf beschränken, die Operationen des Vernickelns nach den Angaben der Sachverständigen mit peinlicher Gewissenhaftigkeit auszuführen, dabei versuchen, in die Theorie, weshalb diese Vorschriften beobachtet werden müssen, allmählich einzudringen und sich des eigenmächtigen und meistens verfehlten Panschens an den Bädern zu enthalten, so würden sie, wie auch ihre Arbeitgeber, sich besser dabei stehen. Dies gilt nicht nur für viele Vernickler, sondern auch für viele Galvaniseure im weiteren Sinne.

Wir wissen genau, dass diese Mahnung uns wieder den Unwillen derjenigen Galvaniseure, die sich davon getroffen fühlen, zuziehen wird; dies soll uns aber nicht abhalten, im Interesse der Entwickelung der praktischen Galvanochemie die Auswüchse zu bekämpfen, die als ein Krebsschaden allgemein empfunden werden. Meistens sind es junge Leute, die einige Zeit als Burschen mit Entfetten, Einhängen der Waren in die Bäder in galvanischen Anstalten

beschäftigt gewesen sind, die sich dann als selbständige Galvaniseure anbieten, ohne von den galvanischen Prozessen selbst nur die geringste Vorstellung zu haben; sie sind es, welche jeder Vorstellung unzugänglich sind und in arrogantester Weise sich über die Beachtung der einfachsten Regeln beim Galvanisieren hinwegsetzen.

Auf der anderen Seite können wir mit Freude konstatieren, dass unzählige ältere Praktiker, die jahrelang in derselben Stellung tätig sind, sich oftmals beim Verfasser Rat und Auskunft holen über gewisse Erscheinungen, über die Gründe unserer Vorschriften, und dass es aus deren Anfragen ersichtlich ist, mit welchem Ernste die Betreffenden an ihrer weiteren Ausbildung arbeiten.

Es ist zweifellos ein fühlbarer Mangel an tüchtigen, geschulten Galvaniseuren vorhanden und wir werden erst dann zu besseren Verhältnissen gelangen, wenn mehr staatliche Fachschulen, wie z. B. die in Iserlohn für die Ausbildung praktischer Galvaniseure sorgen, in denen auch die Chemie von Grund aus insoweit gelehrt wird, als sie für die Theorie der galvanischen Prozesse, die Zusammensetzung der Bäder erforderlich ist. Verfasser hat Hunderte von Leuten auf die praktische Ausführung einzelner oder mehrerer galvanischer Prozesse eingeschult, was bei den heutigen vollkommenen Hilfsmitteln in wenigen Wochen möglich ist. Wie soll es aber möglich sein, Leuten ohne jede Vorkenntnis der Chemie auch nur die dürftigsten Vorstellungen hierin in solch kurzer Zeit beizubringen?

Noch eines anderen Krebsschadens sei hier gedacht, der herumreisenden Künstler! Irgend ein Gürtler, der sich früher mit Galvanisieren beschäftigt und gelegentlich Schiffbruch gelitten hat, bereist das ganze Land, besucht die Metallwarenfabriken, bietet ein Verfahren zum Galvanisieren oder Färben der Metalle gegen ein Honorar von 20 bis 30 Mark an und begnügt sich schliesslich mit einer Entlohnung von 10 Mark. Aus den Rocktaschen werden Proben hervorgeholt, die angeblich nach diesem oder jenem Verfahren hergestellt sein sollen, sie sprechen an und der Künstler erbietet sich, den Beweis sofort durch die Vorführung des Verfahrens zu erbringen. Meistens fehlen die dazu erforderlichen Chemikalien und bis zu deren Herbeischaffung kann der kluge Mann nicht warten, seine Zeit ist kostbar. Er erhält seinen Lohn, gibt noch einige andere Vorschriften gratis zu und verduftet. Die Chemikalien werden nun beschafft, die Resultate sind negativer Natur, man ist aber dem Manne nicht gram, hat doch die Geschichte nur 10 Mark gekostet! Im nächsten Jahre erscheint der Zauberkünstler, der den

Leuten das Geld aus der Tasche zaubert, wieder, der alte Misserfolg ist vergessen oder wird darauf Bezug genommen, so liegt die Schuld an den Chemikalien, und — man fällt aufs neue hinein.

Mit noch grösserer Frecheit treten die Schwindler auf. Es sind uns fünf Fälle bekannt geworden, dass Personen sich als Angestellte des Verfassers ausgaben und eine Vernickelungsflüssigkeit zum Anreiben anboten und zu teurem Preise verkauften. Messinggegenstände mit einem mit dieser Flüssigkeit befeuchteten Läppchen gerieben, wurden schön weiss, der Beweis für die Wirksamkeit also als erbracht angesehen. Nach einigen Wochen waren die weissen Gegenstände aber wieder gelb geworden; wie war das möglich? Bei Untersuchung der Flüssigkeit erwies sich diese als eine verdünnte Lösung von Quecksilbernitrat; die Messinggegenstände waren also verquickt worden. Der Wert des Inhalts der Flasche war 10 Pfennige, der Verkaufspreis 5 Mark! Nur in einem Falle ist es gelungen, einen solchen Betrüger dem Staatsanwalte zu übergeben und Abhilfe können nur die Industriellen selbst schaffen, wenn sie prinzipiell diesen legitimationslosen Schwindlern die Türe weisen. Kehren wir nun zu unserem Thema zurück.

Nickelsalze. Bei Bereitung der Nickelbäder gilt in erster Linie das bereits Seite 214 Angeführte, dass man sich absolut reiner Chemikalien bedienen und besonders bei Wahl der Nickelsalze auf deren Freisein von Kupfer-, Zink- und anderen Metallsalzen bedacht sein muss.

Es ist ferner durchaus nicht gleichgiltig, welches Nickelsalz verwendet wird, ob Chlornickel, schwefelsaures Nickeloxydul, schwefelsaures Nickeloxydulammonium u. a., sondern es ist für die Wahl des Salzes hauptsächlich die Natur des Metalles, welches vernickelt werden soll, entscheidend. Es existieren eine Unmasse allgemeiner Vorschriften für Nickelbäder, in denen Chlornickel, Chlornickelammonium, salpetersaures Nickeloxydul u. s. w. die wirksamen Bestandteile sind, und doch wäre es ein grosser Fehler, diese Salze zur Eisenvernickelung zu verwenden, weil die freiwerdende Säure, die nicht sofort und nicht vollständig zur Auflösung der Anoden durch diese gebunden wird, den Eisenwaren eine grosse Disposition zur Rostbildung erteilt. Die in solchen Bädern vernickelten Eisenartikel kommen tadellos aus dem Bade, aber schon nach kurzer Zeit, selbst bei trockenem Lager, bemerkt man, dass sich Teile der Nickelschicht abblättern und wenn man solche Waren genau untersucht, findet man, dass unter der Nickelschicht

eine Rostschicht sich gebildet hat, welche den Nickelniederschlag förmlich absprengt.

Verfasser erachtet daher, mit vielen anderen Autoren die Anwendung der schwefelsauren Nickelsalze für die gewöhnlichen Nickelbäder als das Beste. Man könnte den Einwand erheben, dass die freiwerdende Schwefelsäure in gleicher Weise eine Rostbildung der Eisenwaren hervorrufe; dies ist aber nach des Verfassers langjährigen Erfahrungen und eingehendsten Untersuchungen nicht der Fall, die Tendenz zur Rostbildung wird nur durch die Anwendung des Chlorids und Nitrats erteilt.

Von den Nickelsalzen mit organischen Säuren haben das zitronensaure und weinsaure Salz mehrfach Anwendung gefunden. Das zitronensaure Nickel ist in wässeriger Lösung nicht besonders stark dissoziiert, erfordert höhere Stromspannung und ist gegen Schwankungen derselben ziemlich indifferent, ein Grund der zu dessen Verwendung zur Vernickelung geschliffener scharfer Instrumente Anlass gegeben hat. Das milchsaure Nickel nach Jordis' Patent*) liefert zwar schöne glänzende Niederschläge in dünnen Schichten, ist aber für starke Vernickelung nicht verwendbar, da wie der Erfinder selbst angibt, die Niederschläge in dickerer Schicht reissen. Wesentlich aussichtsvoller ist die Verwendung der Verbindungen des Nickels mit den Ätherschwefelsäuren**) (sauren Schwefelsäureestern) und deren Derivaten. Nach den im Laboratorium des Verfassers unternommenen Versuchen sind die ätherschwefelsauren Lösungen der Metalle ungemein stark dissoziiert und gestatten die Erzielung sehr starker Niederschläge ohne Abblättern oder Reissen derselben, wie es in keiner anderen Nickellösung zu erzielen ist; sie zeichnen sich durch grosse Homogenität und Zähigkeit aus.

Leitungssalze. Dieselbe Erwägung wie für die Zusammensetzung der Nickelsalze gilt auch für die Zusammensetzung der Leitungssalze. Um den Widerstand der Nickellösungen zu verringern, setzt man denselben Leitungssalze zu, die partiell ebenfalls durch den Strom zerlegt werden. Der so beliebte Zusatz von Chlorammonium (kryst. Salmiak) ist für Eisenvernickelung ebenso bestimmt zu verwerfen, wie die Verwendung von Chlornickel, obwohl die dadurch erfolgende leichte Nickelabscheidung bei verhältnismässig schwachem Strome zum Zusatze des Salmiaksalzes einladet.

*) Jordis, Elektrolyse wässriger Metallsalzlösungen, S. 78.
**) D. R. P. Nr. 134736.

Es sind uns z. B. vor mehreren Jahren aus Westfalen von mehreren Seiten Proben von Nickelbädern eingeschickt worden, damit wir untersuchen möchten, worin die Ursache des schnellen Rostens der Eisenwaren, die in diesen Bädern vernickelt waren, zu suchen sei. Die Bäder waren von einem Händler der dortigen Gegend speziell für Vernickelung von Fahrradteilen geliefert worden; trotz langer Vernickelungsdauer und sorgfältiger Behandlung nach dem Vernickeln rosteten die Teile innerhalb kürzester Zeit auf dem Lager und die Rostschicht sprengte den Nickelniederschlag ab. Die Untersuchung ergab, dass die Bäder aus $^2/_8$ schwefelsaurem Nickeloxydul-Ammon und $^1/_8$ Chlor-Ammonium zusammengesetzt waren und erklärte der Gehalt an Chlor-Ammonium die mit diesen Bädern gemachten üblen Erscheinungen.

Man beobachtet häufig, dass Händler, die sich mit dem Verkaufe von Chemikalien für galvanische Zwecke beschäftigen, Präparate zusammenpfuschen, über deren Wirkung sie sich selbst gar nicht klar sind und diejenigen, welche solche Waren beziehen, schädigen ihren Geldbeutel und ihren Ruf, wenn sie Pfuscharbeit auf den Markt bringen, wie es in den oben angezogenen Fällen geschah. Wir meinen, es sei dies ein Fingerzeig, dass man sich nur an wirkliche Sachverständige bei Einkauf von Bädern wenden soll und dass man nicht auf Billigkeit, sondern auf sachgemässe und zweckentsprechende Lieferung sein Augenmerk richte. Ein jahrelang gut funktionierendes Bad mit hohem Metallgehalt ist nie zu teuer bezahlt, während billige geringwertige Bäder, auch wenn sie nur den dritten Teil der ersteren kosten, stets zu teuer bezahlt sind, weil sie in Bälde durch neue Bäder ersetzt werden müssen.

Derjenige Vernickler, welcher nur Kupfer oder dessen Legierungen, Zink u. s. w. vernickeln will, mag sich der Chlorverbindungen bedienen, der Eisenvernickler muss sie aber vermeiden als die Quelle späterer Übel.

Wir halten Leitungssalze wie schwefligsaures Natron (Pfanhauser), essigsaures Natron, oxalsauren Baryt (Kaselowsky), salpetersaures Ammonium (Frick), Ammoniakalaun (Unwin) u. s. w. für ungeeignet und zum Teile schädlich, und sind der Ansicht, dass die Basen der Leitungssalze, mit einigen wenigen Ausnahmen, die wir später kennen lernen werden, am besten Ammoniak, Natron oder Magnesia seien.

Andere Zusätze. Es sind nun von verschiedenen Fachmännern noch Zusätze zu den Nickelbädern empfohlen worden, welche eine rein silberweisse Abscheidung des Nickels bewirken sollen. So ist die Anwesenheit geringer Mengen organischer Säuren, z. B. Zitronensäure oder Essigsäure, von Weston die Borsäure, von Powell die Benzoësäure vorgeschlagen worden. Die Anwesenheit geringer Mengen einer freien Säure bewirkt zweifellos die Abscheidung eines weisseren Nickels, als wenn diese in neutraler oder gar alkalischer Lösung erfolgt. Man nimmt an, dass die weissere Farbe des Nickelniederschlages durch einen geringen Wasserstoffgehalt des Niederschlages hervorgerufen wird und man kann daher das Vorhandensein einer schwach sauren Reaktion der Nickelbäder infolge Anwesenheit von Zitronensäure, oder einer schwach dissoziierten anorganischen Säure, z. B. Borsäure nicht nur acceptieren, sondern warm befürworten. Zu gross darf die Menge freier Säure aber keinesfalls sein, weil dies ein Abblättern des Niederschlages infolge Aufnahme zu grosser Wasserstoffmengen bewirken kann. Freie starke Mineralsäuren, wie z. B. Schwefelsäure, dürfen keinesfalls anwesend sein.

Die von Weston als Zusatz zu den Nickel- und überhaupt allen galvanischen Bädern empfohlene Borsäure wirkt auf die rein weisse Abscheidung des Nickels hervorragend günstig, ganz besonders bei Vernickelung von Rohguss, also nicht geschliffenen Flächen; Weston vindizert der Borsäure die Wirkung, die Bildung basischer Nickelverbindungen an den Waren verhindern zu können und die Nickelniederschläge haftender, weicher und biegsamer zu machen. Ob sich an der Kathode bei richtiger Stromstärke überhaupt basische Nickelsalze abscheiden, welche die Ursache des gelblichen Tones der Vernickelung sein sollen, ist noch nicht erwiesen und scheint uns mehr als zweifelhaft. Jedenfalls hat die Annahme, dass ein geringer Wasserstoffgehalt des Niederschlages die grössere Weisse bedingt, die grössere Wahrscheinlichkeit für sich. Untersuchungen des Verfassers haben ferner ergeben, dass der Nickelniederschlag weder festhaftender noch weicher und biegsamer ist (wie Weston angibt), wenn er aus einer borsäurehaltigen Nickellösung erfolgt, als wenn das Nickel aus einer Lösung, welche geringe Mengen freier organischer Säure enthält, niedergeschlagen wird. Im Gegenteil ist der Nickelniederschlag bei Anwesenheit von Borsäure härter und spröder, und mögen gegenteilige Resultate wohl durch Anwendung verschiedener Stromdichten bedingt sein.

Von der Überlegung ausgehend, dass bei der Elektrolyse wässeriger Lösungen auch das Wasser bei den an den Elektroden sich abspielenden Prozessen teilnimmt und dass der an der Kathode auftretende Wasserstoff die Bildung schwammförmiger, pulverförmiger und matter Niederschläge befördert und eine Erzeugung starker Niederschläge verhindert, will Marino*) das Wasser durch Glycerin ersetzen. Manche Metallsalze lösen sich in Glycerin nur in geringen Mengen, infolgedessen der Metallgehalt eines Glycerinbades sehr niedrig ist, und der Widerstand kalter Glycerinbäder ist so gross, dass kolossal hohe Spannungen erforderlich sind, um eine Metallabscheidung überhaupt zu erzielen, z. B. bei Nickel über 20 Volt. Erst wenn die Bäder ziemlich hoch erwärmt werden, lassen sich Niederschläge mit einer Spannung von 3—4 Volt herstellen, die aber nach den Versuchen von Förster und vom Verfasser entgegen den Angaben der Patentschrift nicht die gerühmten guten Eigenschaften besitzen und sich nicht bis zu derjenigen Stärke treiben lassen, die z. B. in Nickelaethylosulfatbädern spielend leicht zu erhalten sind.

Die Inhaberin des Marino'schen Patentes, die Elektrometallurgie, G. m. b. H. hat anscheinend die Nachteile der Glycerin-Elektrolyte nun selbst erkannt und ein Patent nachgesucht, nach welchem zu wässerigen Metallsalzlösungen ein Zusatz von 15—50 % Glycerin gegeben werden soll, das als Depolarisator wirken und glänzende Nickelniederschläge von grosser Homogenität zu erzeugen gestatten soll. Die Richtigkeit dieser Angaben möchten wir auf Grund vorgenommener Versuche bezweifeln und es ist uns nicht möglich gewesen, einen besseren technischen Effekt mit diesem Glycerinzusatze zu erzielen als ohne solchen in Bädern, welche für die Erreichung des angestrebten Zweckes entsprechend zusammengesetzt waren.

Es muss auch hier wieder betont werden, dass die Zusammensetzung des Elektrolyten je nach den gewünschten Resultaten eine verschiedene sein muss, dass sich nicht mit einem Elektrolyten gleichzeitig alle möglichen Eigenschaften des Niederschlages erreichen lassen.

Durch die englischen Patente 5300 und 22855 ist übrigens der Zusatz von Glycerin zu wässerigen Elektrolyten längst bekannt und es darf angenommen werden, dass sich die Verwendung des Glycerinzusatzes schon längst eingebürgert haben würde, wenn mit derselben besondere Vorteile verbunden wären.

*) D. R. P. Nr. 104111.

Einwirkung der Stromdichte. Eine geringere Stromdichte bedingt stets und unter allen Verhältnissen die Abscheidung eines härteren und spröderen Nickels als ein mittelkräftiger Strom, während bei zu grossen Stromdichten eine pulverförmige Abscheidung des Metalles erfolgt. Dass bei Bewegung der Nickelbäder und geeigneter Zusammensetzung derselben auch mit hoher Stromdichte niedergeschlagen werden kann, soll spätert erörtert werden.

Stromspannung. Die für sämtliche Bäder angegebene Stromspannung gilt für die normale Temperatur von 15—18° C und eine Elektrodenentfernung von 10 cm. Wir sahen bereits früher, dass mit zunehmender Temperatur des Elektrolyten sein spezifischer Widerstand sich verringert, mit abnehmender Temperatur dagegen wächst, im ersten Falle eine geringere Spannung, im letzten Falle eine höhere Spannung erforderlich ist.

Je grösser die Elektrodenentfernung in einem Bade ist, desto höhere Spannung ist erforderlich. Wenn wir es unterlassen, die Änderung der Stromspannung für die verschiedenen Elektrodenentfernungen ziffernmässig anzugeben, so geschieht dies aus der Erwägung heraus, dass es einmal ungemein leicht ist, durch einen praktischen Versuch die notwendige Spannung festzustellen, anderseits aber auch die Vorausberechnung der Badspannung insofern zu Trugschlüssen führen kann, als der spezifische Widerstand der Elektrolyten einer Änderung unterliegt und der Wert der elektromotorischen Kraft des Gegenstandes für die als Kathoden eingehängten Objekte je nach der Natur des Grundmetalles, aus dem sie bestehen, ungemein verschieden ist. Wir unterlassen aus diesem Grunde auch die Angabe der spezifischen Widerstände der nach den betreffenden Vorschriften hergestellten Bäder, weil solche Angaben nur für die frisch angesetzten Bäder Geltung haben würden.

Reaktion der Nickelbäder. Alle Nickelbäder arbeiten am besten, wenn sie eine neutrale oder schwach saure Reaktion besitzen. Es darf demnach blaues Lackmuspapier nur schwach gerötet werden, rotes Congopapier darf nicht verändert werden. Eine Ausnahme machen die mit Borsäure bereiteten Nickelbäder, welche eine ziemlich starke saure Reaktion zeigen dürfen. Unbedingt schädlich ist eine alkalische Reaktion der Nickelbäder; dieselben scheiden das Metall matt und mit gelblicher Farbe ab und liefern keine starken Niederschläge.

Formeln für Nickelbäder. Das einfachste Nickelbad besteht aus einer Lösung von

(I) **8 Gewichtsteilen reinen schwefelsaurem Nickeloxydul-Ammonium in 100 Gewichtsteilen destilliertem Wasser.**

Stromspannung bei 10 cm Elektrodenentfernung 3,0 Volt
Stromdichte 0,3 Amper.

Man stellt die Lösung durch Aufkochen des Salzes mit der entsprechenden Wassermenge her und rechnet im Sommer auf 100 Teile Wasser 8 Teile Nickelsalz, im Winter dagegen nur 7 Teile, um ein Auskrystallisieren von Nickelsalz in der kühlen Jahreszeit zu vermeiden. Falls stark sauer, neutralisiert man die Lösung mit Salmiakgeist. Dieses häufig verwendete Bad besitzt einen ziemlich hohen Leitungswiderstand, und erfordert gegossene Nickelanoden, da bei Verwendung von gewalzten Anoden sich die Vernickelung ungemein träge vollzieht. Durch die gegossenen Anoden wird aber das Bad sehr schnell alkalisch und es macht sich deshalb eine häufige Korrektur der Reaktion nötig; man bewirkt die Beseitigung der Alkalität durch vorsichtigen Zusatz reiner verdünnter Schwefelsäure oder Zitronensäure bis zur Neutralität, bez. schwach sauren Reaktion.

Zur Verringerung des Widerstandes ist man veranlasst worden, gewisse Leitungssalze hinzuzufügen, und wir besprechen nachstehend die gebräuchlichsten Nickelbäder unter Angabe der geeignetsten Bereitungsweise und ihrer Wirkung, sowie ihrer Anwendbarkeit für gewisse Fälle.

(II)

Schwefelsaures Nickeloxydulammon	**500 g**
Schwefelsaures Ammonium	**500 g**
Destilliertes Wasser	**10 l.**

Stromspannung bei 10 cm Elektrodenentfernung 1,8 bis 2 Volt.
Stromdichte 0,35 Amper.

Man kocht die Salze mit dem Wasser auf, stellt, falls zu sauer, durch Salmiakgeist die Neutralität her und gibt von einer Zitronensäurelösung nach und nach so viel zum Bade, bis blaues Lackmuspapier langsam, aber deutlich erkennbar schwach rot-violett gefärbt wird. Das Bad schlägt rasch nieder, da es wenig Widerstand besitzt, und es lassen sich in diesem Bade alle Metalle (Zink, Blei, Zinn und Britannia nach vorheriger Verkupferung) vernickeln. Rohgusswaren aus Eisen werden aber nur schwierig reinweiss vernickelt und erfordern ein öfteres Kratzen des Niederschlages mit einer mittelharten Stahlbürste. Der hohe Gehalt des Bades an schwefelsaurem Ammon bewirkt, dass sich die Bildung des Nickelniederschlages überstürzt, dass besonders

die untersten Teile der Waren leicht matt werden, übernickeln, während die oberen Partien derselben noch nicht stark genug vernickelt sind; es müssen daher in diesem Bade die Waren öfters gewendet werden, sodass die unteren Partien nach oben kommen. Das Überstürzen des Niederschlags verhindert auch eine gleichmässige Dicke der Nickelschicht, ausserdem zeigen die Niederschläge Tendenz zum Abblättern, wenn mit etwas starkem Strome vernickelt wird.

(III)		
	Schwefelsaures Nickeloxydulammon	**725 g**
	Schwefelsaures Ammon	**225 g**
	Zitronensäure, kryst.	**50 g**
	Wasser	**10—12 l.**

Stromspannung bei 10 cm Elektrodenentfernung 2,0 bis 2,2 Volt
Stromdichte 0,34 Amper.

Die Herstellung des Bades geschieht wie die des vorigen, die Salze werden in kochendem Wasser gelöst und soviel Ammoniak zugesetzt, bis blaues Lackmuspapier nur noch schwach gerötet wird.

Dieses Bad wurde früher und wird zum Teil noch heute in den Vernickelungsanstalten Nordamerikas viel verwendet, besonders zur Vernickelung geschliffener Waren. Es hat den Nachteil, dass es eine sehr sorgfältige Regulierung des Stromes erfordert, um ein Abblättern des Niederschlages zu vermeiden. Nach den Versuchen des Verfassers wird man besser tun, den Zusatz von schwefelsaurem Ammon wesentlich zu verringern, und zwar bis auf 25 g.

Die Reaktion dieses Bades ist nur ganz schwach sauer, besser neutral zu erhalten und verwendet man am besten zur Hälfte gegossene, zur anderen Hälfte gewalzte Nickelanoden (s. auch unter Nickelanoden).

Zeigt sich, dass nach längerer Betriebsdauer die Waren dunkel vernickeln, so ist, wenn sonst die Reaktion richtig und nicht etwa alkalisch ist, ein Zusatz von schwefelsaurem Nickeloxydul (Nickelvitriol) angezeigt.

(IV)		
	Schwefelsaures Nickeloxydulammon	**650 g**
	Chlorammonium, kryst. (Salmiaksalz)	**325 g**
	Wasser	**10—12 l.**

Stromspannung bei 10 cm Elektrodenentfernung 1,5 Volt.
Stromdichte 0,55 Amper.

Herstellung des Bades wie bei II und III angegeben. Das Bad

erfordert ausschliesslich Walzanoden, vernickelt sehr rasch, auch ziemlich gut weiss, die Vernickelung fällt aber weich aus, weshalb man beim Polieren auf den Filz- oder Tuchscheiben vorsichtig sein und besonders Kanten und Ecken der Waren schonen muss. Eine sehr starke Vernickelung lässt sich in diesem Bade ohne Gefahr des Abblätterns nicht erzielen, da infolge des raschen Niederschlagens die Nickelschicht Wasserstoff verdichtet und absorbiert, mit gröberer Struktur sich bildet und weniger gleichmässig und dicht ausfällt; es bilden diese Erscheinungen ein Hindernis für einen starken Niederschlag, der, wenn er festhaftend sein soll, sehr homogen und dicht sein muss.

Wie schon oben im allgemeinen erwähnt, taugen alle Bäder mit Zusätzen von Chloriden, wie auch die mit Chlornicke und salpetersaurem Nickel bereiteten Bäder nicht zur reellen Eisenvernickelung; sehr geeignet sind sie dagegen zur schnellen und leichteren Vernickelung billiger Messingartikel, an die grosse Ansprüche bezüglich der Solidität und Haltbarkeit nicht gestellt werden. Um eine weissere Vernickelung zu erzielen, kann man statt 325 g Chlorammonium nur 200 g nehmen und 150 g Borsäure heiss auflösen. Das Bad erfordert dann 1,8 bis 2 Volt.

(V)		
	Chlornickel, kryst.	**500 g**
	Chlorammonium, kryst. (Salmiaksalz)	**500 g**
	Wasser	**15 l.**

Stromspannung bei 10 cm Elektrodenentfernung 1,75 bis 2 Volt, für Zink 2,8 bis 3 Volt.
Stromdichte 0,5 Amper.

Die Bereitung geschieht durch einfaches Auflösen der Salze in lauwarmem Wasser und Zusetzen von Salmiakgeist bis das Bad nur ganz schwach sauer oder neutral reagiert. Das Bad schlägt sehr leicht nieder und ist besonders bei Vernicklern, die Zinkgusswaren vernickeln (Lampenfabriken), beliebt.

Alle Nachteile des vorher besprochenen Bades bezüglich der Eisenvernickelung in demselben gelten auch für dieses Bad und zwar in erhöhtem Masse. Als Anoden sind ausschliesslich gewalzte Nickelanoden zu verwenden.

(VI) **Die borsäurehaltigen Nickelbäder.**

Weston empfiehlt namentlich folgende Zusammensetzung der Nickelbäder: 500 g Chlornickel, 200 g Borsäure, 20 l Wasser, oder

1000 g schwefelsaures Nickeloxydul, 500 g Borsäure, 25—30 l Wasser. Beide Lösungen sollen dadurch noch verbessert werden, dass man denselben Ätzkali oder Ätznatron so lange zusetzt, als sich der durch den Zusatz gebildete Niederschlag noch auflöst.*)

Verfasser kann diese Zusammensetzungen nicht befürworten, hauptsächlich weil der Metallgehalt zu gering ist und die Bäder verhältnismässig kurze Zeit tadellos funktionieren; sehr bald treten allerlei störende Erscheinungen auf, der Niederschlag wird nicht mehr weiss, sondern schwärzlich, und bald versagen die Bäder gänzlich. Ähnliche Resultate liefert die Vorschrift von Kaselowsky, nach welcher 1000 g schwefelsaures Nickeloxydulammon, 500 g Borsäure und 20 l Wasser durch Kochen aufgelöst werden sollen; auch dieses Bad versagt nach zwei bis drei Monaten gewöhnlich den Dienst. Die Ursache ist in erster Linie darin zu suchen, dass die mit Borsäure bereiteten Bäder je nach ihrer Zusammensetzung ein ganz bestimmtes Verhältnis zwischen den im Bade vorhandenen gewalzten und gegossenen Nickelanoden erfordern. Diese Bedingungen sind von den genannten Autoren gänzlich ausser Acht gelassen worden. Verwendet man ausschliesslich gewalzte Anoden, die sehr schwer löslich sind, so bildet sich bald freie Schwefelsäure, welche eine starke Wasserstoffbildung an den Waren veranlasst, einen kräftigen Niederschlag aber verhindert und diesem eine Tendenz zum Abblättern erteilt. Das Gleiche geschieht von Anfang an, wenn ein nicht ganz neutrales Nickelsalz zur Bereitung des Nickelbades verwendet wird. Wird anderseits nur mit gegossenen Nickelanoden gearbeitet, so wird das Bad unter Trübung und Schlammbildung sehr bald alkalisch, der Niederschlag fällt grau aus und wird matt, ehe er eine genügende Stärke besitzt.

Es ergibt sich aus diesen Erfahrungen, dass einmal das verwendete Nickelsalz neutral sein muss und dass man das Verhältnis der gewalzten Anoden zu den gegossenen so wählen soll, dass die sich bildende freie Schwefelsäure an den gegossenen Anoden neutralisiert wird, dass aber die durch die freie Borsäure bedingte Acidität des Bades dauernd erhalten bleibt, das Bad also nicht neutral oder gar alkalisch wird.

Der jüngste Autor auf dem Gebiete der Galvanostegie plaidiert nach Habers Vorschlag dafür, diese durch eine rationelle Anwendung gemischter Anoden, d. h. gewalzter und gegossener Anoden erzeugte

*) Dinglers Journal 235, S. 404. Wagners Jahresbericht 1883, S. 146.

Wirkung dadurch zu erzielen, dass die Anodenstromdichte durch Verwendung bestimmter Dimensionen der Anoden derart reguliert wird, dass der Elektrolyt in seiner Zusammensetzung konstant bleibt. Für den praktischen Betrieb wird dies nur dann ohne Mühe ausführbar sein, wenn in einem Bade immer annähernd die gleiche Warenfläche vorhanden ist, andernfalls durch Herausnehmen oder Einhängen von Anoden je nach den wechselnden Warenflächen für die Einhaltung der entsprechenden Anodenstromdichte gesorgt werden müsste. Wir halten dies für umständlicher und geben den gemischten Anoden unbedingt den Vorzug, nachdem es sich im galvanischen Institute des Verfassers gezeigt hat, dass damit die Reaktion eines Bades jahrelang gleichmässig erhalten werden kann, auch wenn die Grösse der Warenfläche bedeutende Schwankungen zeigt.

Vorteilhaft bereitet man ein solches borsäurehaltiges Bad, wenn man folgendermassen verfährt:

(VII)		
	Schwefelsaures Nickeloydulammon	**600 g**
	Kohlensaures Nickeloxydulammon, chem. rein	**50 g**
	Borsäure, kryst. chem. rein	**300 g**
	Wasser	**10 l.**

Stromspannung bei 10 cm Elektrodenentfernung 2,25 bis 2,5 Volt.

Stromdichte 0,35 Amper.

Man kocht zunächst das Nickeldoppelsalz und das kohlensaure Nickeloxydul*) so lange mit dem entsprechenden Quantum Wasser ab, bis keine Entwickelung von Kohlensäurebläschen mehr stattfindet und blaues Lackmuspapier kaum gerötet wird, lässt absitzen, dekantiert die Lösung vom ungelösten kohlensauren Nickel, gibt dann die Borsäure zu, lässt noch einige Minuten sieden und erkalten. Enthält das Nickelsalz keine freie Säure, dann kann das Abkochen mit kohlensaurem Nickeloxydul unterbleiben. Die Reaktion der Lösung ist eine relativ stark saure und darf nicht durch alkalische Zusätze beseitigt werden.

In welchem Verhältnisse die gegossenen und die gewalzten Anoden in diesem Bade zur Anwendung kommen müssen, ist abhängig von der Qualität der Anoden. Leicht lösliche Gussanoden bedingen, dass mehr Walzanoden im Bade hängen müssen, als wenn schwer lösliche Gussanoden, welche infolge schneller Abkühlung

*) Statt des kohlensauren Nickels kann man ebensogut Nickeloxydulhydrat verwenden.

eine schwer angreifbare Oberfläche haben, verwendet werden. Desgleichen ändert sich das Verhältnis je nachdem ob weich gewalzte oder hart gewalzte Anoden benutzt werden. Man wird daher durch öftere Prüfung der Reaktion des Bades das geeignete Verhältnis selbst feststellen müssen.

Als Normen hierfür gelten folgende: Blaues Lackmuspapier soll stets deutlich und intensiv gerötet werden, Congopapier darf aber seine rote Farbe nicht verändern; würde letzteres blau, so wäre dies ein Zeichen von Anwesenheit freier Schwefelsäure im Bade und es müsste durch vorsichtigen Zusatz von Soda oder Potaschelösung oder durch kohlensaures Nickeloxydul die Schwefelsäure neutralisiert werden, bis ein neues Stück Congopapier beim Eintauchen rot bleibt. Salmiakgeist ist zum Neutralisieren der freien Schwefelsäure für dieses Bad nicht empfehlenswert. Rotes Lackmuspapier muss rot bleiben, würde es gebläut, so ist das Bad alkalisch geworden und es müsste neuerdings Borsäure in dem vorher gut heiss gemachten Bade aufgelöst werden, bis sich ein neues Stückchen blaues Lackmuspapier intensiv rot färbt; oder man müsste unter Umrühren dem Bade so lange reine verdünnte Schwefelsäure zusetzen, bis blaues Lackmuspapier gerötet wird, ein Überschuss aber, der sich durch Bläuung von rotem Congopapier anzeigen würde, müsste vermieden werden.

Dieses Bad ist gleich gut geeignet für die Vernickelung geschliffener Gegenstände, wie auch für Rohguss, der einen reinweissen Nickelüberzug erhält, wenn der Guss durch Kratzen oder Bürsten rein metallisch gemacht worden ist und die Reaktion des Bades normal sauer ist.

Wir geben nun noch einige Vorschriften für Nickelbäder, die zu ganz speziellen Arbeiten mit Vorteil verwendet werden, nicht aber zum gleich guten Vernickeln aller Metalle dienen können.

(VIII)		
	Schwefelsaures Nickeloxydul	**400 g**
	Zitronensaures Kali	**200 g**
	Chlorammonium	**200 g**
	Wasser	**10—12 l**

für Kupfer und Kupferlegierungen:

Stromspannung bei 10 cm Elektrodenentfernung 1,5 bis 1,7 Volt.
Stromdichte 0,45 bis 0,5 Amper.

für Zink:

Stromspannung bei 10 cm Elektrodenentfernung 2 bis 2,5 Volt.
Stromdichte 0,8 bis 1 Amper.

Zur Bereitung des Bades werden 400 g Nickelvitriol und 100 g krystallisierte reine Zitronensäure mit Wasser gelöst, mit kaustischem Kali genau neutralisiert und hierauf das Chlorammonium zugesetzt. Dieses Bad eignet sich vorzüglich zum schnellen Vernickeln polierter, vorher schwach verkupferter Zinkwaren, z. B. Kreisel, Lichtmanschetten, Beschläge, wie sie Nürnberg erzeugt. Der Niederschlag erfolgt bei verhältnissmässig schwachem Strome, ohne Bildung von schwarzen Stromstreifen, wie sie bei Zinkvernickelung mit schwachem Strome leicht auftreten. Zwar scheidet sich das Nickel etwas matt und grau ab, nimmt aber bei ganz leichtem Ablaufenlassen auf den Polierscheiben eine sehr schöne Politur und rein weisse Farbe an. Das Bad eignet sich auch zur direkten Vernickelung von Zinkgegenständen bei stärkerem Strome, es muss aber hierfür streng neutral erhalten werden; es arbeitet mit Walzanoden und erfordert eine Korrektur der Reaktion durch Zitronensäure, wenn es alkalisch geworden ist.

(IX)	**Phosphorsaures Nickeloxydul**	**180 g**
	Pyrophosphorsaures Natron	**750 g**
	Wasser	**10 l**

für Kupfer und dessen Legierungen:

Stromspannung bei 10 cm Elektrodenentfernung 3,5 Volt
Stromdichte 0,5 Amper.

Zur Herstellung des phosphorsauren Nickeloxyduls werden 310 g Nickelvitriol und 280 g phosphorsaures Natron in je 3 Liter warmem Wasser gelöst, worauf man beide Lösungen unter Umrühren vermischt und das ausgefällte phosphorsaure Nickeloxydul abfiltriert. In 8 Liter warmem Wasser löst man das pyrophosphorsaure Natron, gibt hierzu das phosphorsaure Nickel, welches sich bei gutem Rühren bald löst, und füllt mit Wasser zu 10 l Bad auf.

Dieses Bad liefert eine dunkle Vernickelung, besonders auf Zinkblechartikel und Zinkguss direkt ohne vorherige Verkupferung und findet vorteilhaft da Verwendung, wo für dekorative Zwecke dunklere Nickeltöne verlangt werden. Für Zink arbeitet man mit 3,8 Volt und 0,55 Amper.

Zu gleichem Zwecke ist eine mit Ammoniak stark versetzte, also ammoniakalische Nickellösung empfohlen worden, die bei unseren Versuchen im Verhältnis zu dem empfohlenen Bade (IX) immer noch zu helle Töne lieferte. Besondere Vorteile haben wir von dieser sog.

Dunkelvernickeluug nicht konstatieren können; für dekorative Zwecke besitzen wir in den Arsen- und Antimon-Niederschlägen wirksamere und zuverlässigere Hilfsmittel.

Ein leidlich gutes Nickelbad für manche Zwecke liefert eine Lösung aus:

(X)	**Schwefelsaurem Nickeloxydulammon**	**650 g**
	Schwefelsaurer Magnesia	**325 g**
	Wasser	**10—12 l.**

für Eisen- und Kupferlegierungen:

Stromspannung bei 10 cm Elektrodenentfernung 2,6 Volt
Stromdichte 0,2 Amper;

für Zink:

Stromspannung bei 10 cm Elektrodenentfernung 4 Volt
Stromdichte 0,9 Amper.

Das Bad schlägt leicht und stark nieder, es lässt sich in ihm auch Eisen stark vernickeln, ohne die unangenehmen Konsequenzen des Bades (IV) befürchten zu müssen, und es kann in ihm sogar Zink bei verhältnismässig schwachem Strome direkt vernickelt werden; der Nickelniederschlag fällt aber sehr weich aus, mit einem geringen Stich ins Gebliche. Das Bad hält sich nicht konstant, sondern versagt nach einer Betriebsdauer von höchstens drei bis vier Monaten, da auch die gegossenen Anoden wenig angegriffen werden. Durch Zusatz von schwefelsaurem Nickeloxydul lässt sich die Funktion des Bades wieder verbessern.

Wir haben die drei letzten Formeln aufgeführt in der Überzeugung, dass die eine oder die andere für einzelne Interessenten von praktischem Werte sein kann, wie sie es für uns in verschiedenen Fällen gewesen sind.

In neuerer Zeit sind als vorzüglich einige Nickelbäder empfohlen, worden, die wir hier wenigstens erwähnen wollen, obgleich bei Prüfung derselben durch den Verfasser sich ergab, dass sie wirkliche Vorzüge nicht besitzen. Nach der einen Vorschrift sollen 1000g schwefelsaures Nickeloxydul, 725 g neutrales weinsaures Ammon und 5 g Gerbsäure (Tannin) in 20 l Wasser gelöst, einen Niederschlag von beliebig grosser Stärke, ohne Gefahr des Abblätterns, bei hoher Weisse desselben liefern. Die Prüfung des Bades ergab, dass die Weisse des Niederschlages keine grössere war, als man sie in einem andern Nickelbade korrekter Zusammensetzung erhält; auch liess sich

die Stärke des Niederschlages nicht weiter treiben, als dies sonst der Fall ist, während eine ziemlich grosse Weichheit des Niederschlages für die meisten Zwecke ein Nachteil und nur vielleicht bei Vernickelung von Schneidewerkzeugen von Vorteil ist. Das Bad erfordert 3,5 Volt Spannung; Stromdichte 0,3 Amper.

Eine andere englische Vorschrift lässt 500 g schwefelsaures Nickeloxydul, 265 g Weinsäure und 70 g Ätzkali in 10 l Wasser lösen; die Resultate sind sehr mässig, daher dieses Bad nicht empfehlenswert.

Ferner ist zur Herstellung sehr starker Niederschläge ein Bad aus 500 g schwefelsaurem Nickeloxydul und 300 g zitronensaurem Natron in 10 l Wasser gelöst, empfohlen worden, während Pfanhauser diese Verhältnisse auf 400 g schwefelsaures Nickeloxydul und 350 g zitronensaures Natron in 10 l Wasser abänderte. Dieses Bad soll hauptsächlich zur Herstellung von Nickelclichés gut verwendbar sein. Es besitzt die Nachteile aller Nickelbäder, die mit grossen Mengen organischer Verbindungen bereitet sind und für den speziell empfohlenen Zweck lieferte es uns keine besseren Resultate, als irgend ein anderes, für starke Niederschläge rationell zusammengesetztes Nickelbad. Dagegen kann Verfasser bestätigen, dass es zur Vernickelung von Gegenständen mit scharfen Schneiden und Spitzen, z. B. Messern, Scheeren usw. gut geeignet und ganz besonders gegen Änderungen der Stromverhältnisse ziemlich indifferent ist, so dass auch bei höherer als der normalen Spannung und grösserer Stromdichte die Gegenstände nicht leicht übernickeln. Der Niederschlag ist sehr weich und es findet daher beim Schleifen solcher vernickelter Instrumente seltener ein Abblättern der Nickelschicht statt, als wenn solche in Bädern anderer Zusammensetzung vernickelt wurden. Die Stromspannung bei 10 cm Elektrodenentfernung beträgt 3,0 Volt, die Stromdichte 0,33 Amper.

Wir schliessen damit die Vorschriften zu Nickelbädern, weil von allen anderen veröffentlichten Rezepten, die vom Verfasser durchprobiert worden sind, kein einziges bessere Resultate ergibt, als die angeführten, wohl aber in den meisten Fällen der Erfolg hinter den Erwartungen zurückbleibt.

In einigen Handbüchern der Galvanoplastik wird zur Vernickelung eine Lösung Cyannickel in Cyankalium empfohlen; die Herren Verfasser sind aber wohl kaum in der Lage gewesen, diese Vorschrift zu prüfen, denn uns ist es in keinem Falle gelungen, eine regelrechte Nickelabscheidung aus solchen Bädern zu erhalten.

Den vor kurzem von Bruce empfohlenen Zusatz von Schwefelkohlenstoff zu Nickelbädern rate ich, zu unterlassen. Nach Bruce soll derselbe verhindern, dass die Nickelniederschläge bei Erreichen einer gewissen Stärke matt werden, was Verfasser aber trotz mehrfacher Wiederholung der Versuche genau nach Vorschrift nicht bestätigen kann.

Wir wollen hier noch die allgemeine Bemerkung anfügen, dass frisch bereitete Nickelbäder meistens gleich von Anfang an korrekt arbeiten; zuweilen kommt es aber doch vor, dass die ersten vernickelten Waren nicht rein weiss, sondern mit etwas dunklem Tone, aus dem Bade kommen. In diesem Falle hängt man einige Anoden auf die Warenstange und lässt das Bad eine bis 2 Stunden durcharbeiten, worauf die Vernickelnng sich tadellos vollziehen wird. Geschieht dies dennoch nicht, so prüfe man mit dem Aräometer die Schwere des Bades, welche normal 6 bis 7° Bé. sein soll. Erweist sich das Bad schwerer, so verdünne man mit Wasser, bis der Aräometer die normale Schwere zeigt. Ist auch nach der Verdünnung der Niederschlag nicht hell, so ist der Verdacht begründet, dass sich im Nickelsalze mehr als Spuren von Kupfer befinden.

Man hat ferner die Beobachtung gemacht, dass frisch bereitete Nickelbäder nach Formel II und III das Nickel in etwas spröder Form niederschlagen und dass der Niederschlag Neigung zum Abblättern zeigt. Über den Grund dieser Erscheinung ist man noch nicht im Klaren, vielleicht trägt eine vermehrte Wasserstoffokklusion die Schuld. Jedenfalls ist es, wenn diese Erscheinungen beobachtet werden, angezeigt, die Waren einmal mit der allergrössten Sorgfalt zu entfetten und zu dekapieren, die Stärke der Vernickelung während der ersten Tage nicht zu weit zu treiben und falls trotzdem das Abblättern beobachtet wird, auch wenn sonst die Reaktionen des Bades richtig sind, das Bad einige Zeit in obenbeschriebener Weise durcharbeiten zu lassen. Ältere Bäder liefern sehr biegsame Niederschläge und sind weniger empfindlich gegen unrichtige Stromgabe.

Auch der Erscheinung ist Erwähnung zu tun, dass ein Abblättern häufig beobachtet wird, wenn die Nickelbäder Zusätze behufs Neutralisierung erhalten haben; die Erscheinung verliert sich nach wenigen Tagen, immerhin gibt sie uns den Hinweis, die Reaktion des Bades durch Vermehrung der gewalzten Anoden für den Fall, dass das Bad alkalisch werden will, oder durch Vermehrung der Gussanoden, wenn das Bad zu sauer wird, zu korrigieren, statt Zusätze von Säuren bez. Alkalien zu machen.

Es mögen noch einige Worte über das sogenannte amerikanische Nickelbad hier Platz finden. Dasselbe besteht lediglich aus einer 15—20prozentigen Lösung von Chlorammonium (Salmiaksalz), welche das Nickel von den Anoden auf die Waren überträgt; man wählt hierfür fast ausschliesslich gegossene Anoden und kann dann mit ziemlich schwachem Strome niederschlagen. Ehe die Lösung die Niederschlagsfähigkeit erlangt, muss man einen kräftigen Strom so lange bei vollgehängten Anoden- und Warenstangen durchs Bad leiten, bis die Nickelabscheidung regelrecht beginnt. Das Bad, auch als Nickelbad ohne Nickelsalz bezeichnet, ist also als ein chloridhaltiges mit wenig Licht- und vielen Schattenseiten zu betrachten, und wir haben dieses Bades nur deshalb Erwähnung getan, weil es als Repräsentant einer Reihe anderer galvanischer Bäder gelten kann, bei denen die Metallübertragung ebenfalls ohne Verwendung von Metallsalzen nur durch Vermittelung eines Leitsalzes, wie Chlorammonium, geschehen kann, z. B. Eisen, Zink, Kobalt u. a. Mit unseren Ansichten, die wir über ein solides Vernickeln und besonders der Eisenwaren haben, verträgt sich ein solches Bad nicht, und wir müssen zur Ehre der amerikanischen Vernickler bekennen, dass sich niemand in den Vereinigten Staaten dieses Bades zur einigermassen soliden Vernickelung, sondern nur zum Färben ganz billiger Artikel bedient.

Präparierte Nickelsalze. Wir wollen das Kapitel über die „Nickelbäder“ nicht schliessen, ohne noch ein Mahnwort an alle diejenigen zu richten, welche sich als Vernickler etablieren oder die Vernickelung in ihren Betrieb aufnehmen wollen. Gross ist, wie schon oben erwähnt, die Anzahl der Vorschriften für Nickelbäder, viele sind ganz unbrauchbar, andere nur für gewisse Zwecke mit Vorteil verwendbar; unmöglich ist es daher, selbst für den geübten Vernickler die guten von den schlechten Vorschriften zu scheiden, wenn ihn nicht gründliche chemische Kenntnisse und langjährige Erfahrungen dazu befähigen. Ungleich schwieriger ist die Wahl für den Anfänger und Laien, und diesen raten wir, sich behufs Anschaffung von geeigneten Bädern nur an eine der bestehenden Spezialfabriken zu wenden, welche präparierte Vernickelungssalze für die verschiedensten Zwecke erzeugen und von denen bei genauer Angabe der Zwecke stets das Richtige zu erhalten ist.

Unter „präparierten Vernickelungssalzen“ werden solche verstanden, welche ausser dem geeignetsten Nickelsalze die erforderlichen Leitungssalze zur Verringerung des Widerstandes und ferner

diejenigen Zusätze enthalten, welche die rein weisse Nickelabscheidung begünstigen und die für ein dauernd gutes Funktionieren des Bades nötig sind.

Es wird uns, als Besitzer einer derartigen Fabrik, vielleicht der Vorwurf nicht erspart bleiben, dass wir pro domo schreiben, wenn wir diese Mahnung an die Vernickler richten. Wir können uns aber durch solchen Vorwurf um so weniger getroffen fühlen, als zahlreiche Zuschriften von alten Praktikern uns beweisen, dass unser Rat ein guter ist. Viele derselben, welche ein Jahrzehnt und länger nach eigener Wahl und Kenntnis ihre Bäder zusammengesetzt hatten, erklärten nach einem Versuche mit den präparierten Vernickelungssalzen, dass sie früher nie solche vorzügliche Resultate erreicht hatten, und sie gehören zu unsern regelmässigen Abnehmern. Es gibt mehrere solcher Spezialfabriken, und von einer jeden derselben wird der Interessent die für seine Wünsche passenden Präparate erhalten können. Nur wende man sich nicht an Händler und solche Leute, denen die Kenntnisse, welche der praktische Betrieb der Vernickelung erfordert, abgehen.

Korrektur der Reaktion der Bäder. Ist nach längerem Betriebe ein Nickelbad alkalisch geworden, was durch die Probe mit Lackmuspapier leicht festzustellen ist, so ist man im stande, in wenigen Minuten den Übelstand durch Zugabe einer Säure, je nach der Zusammensetzung des Bades Zitronensäure, Essigsäure, Schwefelsäure, Borsäure u. s. w. die Neutralität, resp. die schwach saure Reaktion wiederherzustellen. Die hierfür empfohlene Salzsäure vermag Verfasser nicht anzuerkennen, und wird man sich in den meisten Fällen bei Anwendung verdünnter Schwefelsäure, Vermeidung eines Überschusses derselben vorausgesetzt, der sich durch Bläuung von rotem Kongopapier anzeigt, am besten stehen.

Anderseits kann man, wenn ein Bad zu viel freie Säure enthält, dieses durch Zusatz von Salmiakgeist, kohlensaurem Ammoniak, Potasche oder von kohlensaurem Nickeloxydul beseitigen, und richtet sich die Wahl des Entsäuerungsmittels nach der Zusammensetzung des Bades.

Starke Niederschläge in heissen Bädern. Es ist mehrfach schon vor Jahren die Vernickelung in mehr oder weniger hoch erwärmten Nickelbädern ausgeführt worden, einmal um in kürzerer Zeit einen starken Niederschlag herzustellen, sodann in der Hoffnung, dass der in der Wärme erzeugte Niederschlag infolge der Zusammenziehung beim Erkalten besonders dicht sein würde.

Die in den erwärmten Bädern erzielten Resultate waren aber keine befriedigenden, insofern als bei nicht sehr vorsichtiger Stromregulierung die Niederschläge leicht abblätterten und die Eigenschaft der in warmen Bädern erzeugten und polierten Vernickelung, sehr leicht an der Luft matt zu werden, höchst störend war.

Für die unbefriedigenden Resultate dürfte in erster Linie die ungeeignete Zusammensetzung der Elektrolyte verantwortlich gewesen sein. Die Versuche von Förster*) haben gezeigt, dass in absolut neutralen Lösungen von hohem Nickelgehalt, 30 g und mehr im Liter, wenn dieselben auf Temperaturen von 50—90° C erhalten werden, z. B. in Lösungen von 145 g Nickelvitriol im Liter bei 75—80° C und mit 2 bis 2,5 Amper Stromdichte bei 1,3 Volt Stromspannung (Elektrodenentfernung 4 cm) fast ganz glatte Niederschläge von 0,5 bis 1 mm Stärke zu erhalten waren.

Eingehende Versuche des Verfassers führten zu dem Ergebnisse, dass sich auch in schwach angesäuerten Nickelbädern geeigneter Zusammensetzung Niederschläge von grosser Stärke erzielen liessen, wenn die Temperatur 85—90° C betrug und konstant erhalten wurde. Es wurden in einem Bade, welches im Liter 350 g Nickelvitriol und 180 g Natriumsulfat oder Magnesiumsulfat enthielt und mit Essigsäure schwach angesäuert war, Niederschläge von 0,5 mm in 12 Stunden erhalten, wobei die Stromdichte 4 Amper betrug.

Man kann aber die Stromdichte noch wesentlich erhöhen, wenn es sich um die Vernickelung flacher Gegenstände handelt und sind für solche Objekte Stromdichten bis zu 8 Amper und noch mehr zulässig. Der Schnelligkeit, mit der starke Nickelniederschläge in heissen Bädern oben angegebener Zusammensetzung erzeugt werden können, verdankt dieser Prozess den Namen „Schnellvernickelung".

Während Förster mit Elektrolyten der von ihm angegebenen Zusammensetzung die Bewegung der Elektrolyte zur Vermeidung der Bildung von Rauhheiten und knospenartigen Auswüchsen vorteilhaft fand, erzielte Verfasser glattere Niederschläge, wenn der Elektrolyt nicht mechanisch bewegt wurde und nur die mittels einer Dampfschlange bewirkte Erwärmung eine langsame Durchmischung der Flüssigkeit hervorbrachte.

Auf flachen Gegenständen, wie z. B. Blechen, gelingt die Herstellung von 1 mm starken und noch weit stärkeren Niederschlägen von grosser Gleichmässigkeit ganz leicht, bei runden Gegenständen

*) Zeitschrift für Elektrochemie 1897/98 (IV. Jahrg.) Seite 160.

ebenfalls, wenn man für gleichmässige Anodenentfernung von allen Warenflächen durch Anwendung gleichgeformter Anoden sorgt, dagegen ist die Herstellung solcher Niederschläge von ganz gleichmässiger Stärke auf stark profilierten Gegenständen dem Verfasser in den angeführten Elektrolyten bis jetzt noch nicht gelungen.

Starke Niederschläge in kalten Bädern. Unter Benutzung eines Elektrolyten, der ätherschwefelsaures Nickeloxydul D. R. P. Nr. 134736 und ätherschwefelsaure Alkalien oder alkalische Erden enthält, gelingt es, Niederschläge von grosser Stärke herzustellen, wenn das Bad beständig mechanisch bewegt wird. Eine Bewegung durch Einblasen von Luft ist wegen der Oxydation der ätherschwefelsauren Verbindungen nicht zulässig.

Als geeigneter Elektrolyt erwies sich eine Lösung von 15° Bé., die das Nickelsalz im Verhältnis zum Magnesiumäthylosulfat wie 3:1 enthielt. Die Herstellung starker Niederschläge nimmt zwar geraume Zeit in Anspruch, da die Stromdichte nicht über 0,2 bis 0,3 Amper betragen darf, auch die Stromausbeute keine sehr hohe ist; aber für manche Zwecke ist dieses Verfahren unersetzlich, wie später bei Nickelgalvanoplastik gezeigt werden soll.

Man kann in einem Elektrolyten angegebener Zusammensetzung, welcher stets mit Essigsäure schwach sauer erhalten wird, wochenlang bei gewöhnlicher Temperatur vernickeln, ohne ein Abblättern des Niederschlages zu beobachten und übertrifft daher in dieser Beziehung dieses Bad alle anderen bekannten Bäder. Verfasser hat in der Zeit von 6 Wochen galvanoplastische Nickelniederschläge in Stärke von 6 mm auf Guttapercha-Matrizen erzeugt und erwies sich das Metall als durchaus homogen und in der ganzen Stärke fest verwachsen.

Coehn und Siemens*) fanden, dass aus Elektrolyten, welche Nickelsalze und Magnesiumsalze enthalten mit dem Nickel unter gewissen Umständen wägbare Mengen Magnesium abgeschieden werden und es gelang ihnen Legierungen von annähernd 90% Nickel und 10% Magnesium niederzuschlagen. Nach den genannten Autoren verhalten sich die Nickelmagnesium-Legierungen bei der elektrolytischen Abscheidung wesentlich anders als reines Nickel und sie sollen besonders keine Neigung zum Abrollen (Abblättern) zeigen.

Wir sind z. Z. damit beschäftigt festzustellen, ob die von uns aus den vorgenannten heissen und kalten Bädern zur Herstellung sehr starker Niederschläge erzeugten Nickelniederschläge Magnesium

*) Coehn u. Siemens, Zeitschrift für Elektrochemie 1902. S. 591 u. ff.

enthalten oder nicht. Im Falle der Anwesenheit wägbarer Mengen von Magnesium im Niederschlage würde wohl auch deren vorzügliche Wirkungsweise auf die Abscheidung einer Legierung von Nickel und Magnesium zurückzuführen sein; es läge dann nahe zu vermuten, dass auch Legierungen von Nickel mit Natrium aus den Nickelsulfat und Natriumsulfat enthaltenden Elektrolyten abgeschieden werden, da auch die aus ihnen erzeugten Niederschläge keine besondere Neigung zum Abrollen besitzen.

Nickelanoden. Zum Vernickeln dienen entweder gewalzte oder gegossene Nickelplatten, die selbstredend aus reinstem Nickel hergestellt sein müssen. Jede Unreinheit der Anode geht ins Bad über und stellt dessen erfolgreiche Leistung, wenn auch nicht gleich anfangs, so doch später in Frage. Die gewalzten Anoden lösen sich schwer, gegossene Anoden meistens sehr leicht auf. Lösen sich gegossene Anoden nur schwer, wie z. B. gewisse Sorten westfälischer Anoden, so verfehlen sie ihren Zweck, dem Bade das durch den Niederschlagsprozess entzogene Nickelmetall zu ersetzen.

Die auf elektrolytischem Wege erzeugten Nickelanoden stehen hinsichtlich ihrer Löslichkeit in der Mitte zwischen gewalzten und gegossenen Anoden.

Die Stärke der Anoden sei nicht zu gering, da dünne Anoden den Widerstand erhöhen; für kleine Bäder nimmt man gewöhnlich 2—3 mm starke Walzanoden; für grössere Bäder nimmt man besser 3—5 mm starke Bleche, während die Stärke der gegossenen Anoden von 3—10 mm je nach Grösse der Anoden variieren kann.

Wenn von Theoretikern der Anwendung von unlöslichen Anoden aus Retortenkohle oder Platin das Wort geredet wird, sei es deren Anwendung für sich allein, sei es in Gemeinschaft mit Nickelanoden, so können wir uns mit diesem Vorschlage im allgemeinen nicht befreunden. Je härter und je weniger porös die Nickelanode ist, desto weniger wird sie im Bade angegriffen, desto mehr verfehlt sie ihren Zweck, den Metallgehalt der Lösung konstant zu halten; je weicher und poröser andererseits die Anode ist, desto besser löst sie sich, weil sie dem an der Anode abgeschiedenen Säurereste mehr Angriffspunkte darbietet. Verwendet man nun lediglich gewalzte Anoden zum Vernickeln, so bildet sich im Bade unter gewissen Umständen freie Säure, arbeitet man hingegen nur mit gegossenen Anoden, so wird das Bad leicht alkalisch. Es scheint nun die Erfahrung, dass ein Bad, auch bei alleiniger Verwendung von gewalzten Nickelanoden, besonders bei gewisser Zu-

sammensetzung, alkalisch werden kann, zu dem Vorschlage geführt zu haben, in ein Bad neben Nickelanoden eine genügende Anzahl unlöslicher Anoden einzuhängen, um ein stetes Neutralbleiben des Bades zu bewirken. Es würde zu weit führen, die sekundären Zersetzungen, die im Nickelbade eintreten, eingehend zu erörtern, um zu beweisen, dass hierdurch wohl eine Neutralität, aber nur auf Kosten des Metallgehalts des Bades errreicht werden kann; wir wollen in diesem, zunächst für den Praktiker bestimmten Handbuche den unpraktischen Vorschlag durch praktische Gründe widerlegen und nur konstatieren, dass auch in alkalisch werdenden Bädern der Nickelgehalt sich stetig, wenn auch langsam vermindert. Dieses Faktum an und für sich weist darauf hin, dass man nicht aus Bequemlichkeit, um ein zeitweiliges müheloses Neutralisieren des Bades zu ersparen, die Abnahme des Metallgehalts durch Anwendung unlöslicher Anoden beschleunigen soll.

Als unlösliche Anoden kommen die teuren Platinanoden für grössere Bäder überhaupt nicht in Betracht, denn für grosse Warenflächen müssten auch entsprechend grosse Platinanodenflächen von genügender Stärke vorhanden sein, da andernfalls der Leitungswiderstand der dünnen Platinbleche ein bedeutender sein würde. Eine so kostspielige Anschaffung wird man aber nur machen, wenn wirkliche Vorteile herausspringen, was hier nicht der Fall; denn wenn sich auch das Platin absolut nicht löst, so muss doch das durch solche Anoden im Bade verursachte Manko an Nickelmetall auf irgend eine andere Art, z. B. Zugabe von Nickelsalz ersetzt werden.

Die unlöslichen Anoden aus Retortenkohle, die nun von manchen Seiten vorgeschlagen sind, werden vom Bade angegriffen; es lösen sich beständig Kohlepartikelchen los, die im Bade herumschwimmen, sich auf den Waren ablagern, und zum Abblättern der Nickelschicht Veranlassung geben. Ferner wird durch Verwendung von Nickelanoden neben Kohlenanoden, wegen des grösseren Widerstandes der letzeren, der Strom gezwungen, seinen Weg vorzugsweise durch die Metallanoden zu nehmen, und dies bewirkt, dass die den Nickelanoden gegenüber befindlichen Waren stärker vernickeln, als andere, welche sich unter der Einwirkung der Kohlenanoden befinden. Aus dieser Ungleichmässigkeit der Stärke des Niederschlages bei grösseren Stücken resultiert aber wiederum das Hindernis, Niederschläge von ansehnlicher und gleichmässiger Stärke herzustellen, wie sie für eine solide Vernickelung erforderlich sind. Es werden diese einzelnen Metallanoden, da der Strom vorzugsweise seinen Ausgleich durch

sie sucht, stärker angegriffen, als wenn nur Nickelplatten im Bade hängen.

Bei Nickelbädern, welche einen starken Zusatz von Chlorammonium enthalten, kann die Verwendung einiger Kohlenanoden neben den gewalzten Nickelanoden befürwortet werden, da diese Bäder selbst die Walzanoden stark angreifen und dadurch dem Bade neue, genügende Mengen Nickel zuführen. Derartige salmiakhaltige Bäder pflegen ungemein rasch alkalisch zu werden, sodass die häufige Neutralisation lästig wird. Wir empfehlen aber in diesem Falle, die Kohlenanoden in Säckchen aus Leinwand oder Nessel zu stecken, welche abfallende Kohlepartikelchen zurückhalten und deren Ablagerung auf den Waren verhindern.

Bei Nickelbädern, welche keine Chloride enthalten, arbeitet man nach unseren fast 25 jährigen Erfahrungen am besten, wenn man gewalzte und gegossene Anoden gemeinsam verwendet und die Anodenfläche derart bemisst, dass ca. $^{2}/_{3}$ der Länge einer Anodenstange mit Anoden besetzt ist. Wenn z. B. eine Wanne eine lichte Länge von 120 cm hat und 50 cm tief ist, so soll die Breite der aneinander gelegten Nickelanoden ca. 80 cm, ihre Höhe ca. $^{3}/_{5}$ der Wannenhöhe, also 30 cm betragen; es würden demnach für jede Anodenstange 8 Anoden von 30 cm Höhe und 10 cm Breite erforderlich sein.

In welchem Verhältnisse die Anzahl der gewalzten Anoden zu der Anzahl gegossener Anoden stehen muss, richtet sich nach der Zusammensetzung des Bades und es gilt, trotzdem von anderer Seite das Gegenteil behauptet wird, als Regel, dass Bäder mit grösserem Widerstande mehr gegossene, Bäder mit geringerem Widerstande mehr gewalzte Anoden erfordern. Die Bäder mit dem grössten Widerstande, wie z. B. ein solches nach Formel I, erfordern nur gegossene Anoden, die Bäder mit geringstem Widerstande, z. B. die chlorammoniumhaltigen, können vorteilhaft nur mit gewalzten Anoden arbeiten, Bäder mit mittlerem Widerstande erfordern gemischte Anoden.

Das richtige Verhältnis ist dann vorhanden, wenn beim längeren Betriebe des Bades die ursprüngliche Reaktion desselben möglichst konstant bleibt; beobachtet man, dass das Bad alkalisch werden will, so vermehrt man die Walzanoden, findet dagegen eine Zunahme des Säuregehaltes statt, so verringert man die Anzahl der Walzanoden und vermehrt die gegossenen.

Die gegossenen Anoden, und besonders die nicht sehr heiss

gegossenen besitzen den nicht zu leugnenden Übelstand, dass sie durch den Galvanisierprozess bald mürbe werden und dann vor vollkommener Ausnutzung leicht abbröckeln. Die in eisernen Formen gegossenen Nickelanoden sind an ihrer Oberfläche so hart, dass sie der Einwirkung des Bades widerstehen, sich schwer lösen, daher den Metallgehalt des Bades nur unvollkommen ersetzen. Die in Sandformen gegossenen und langsam gekühlten Gussanoden sind porös, lösen sich infolgedessen leicht, zeigen aber infolge ihrer Porisität die Erscheinung, dass sie auch im Innern angegriffen werden. Zerbricht man eine solche Anode, so findet man, dass das Innere ein schwarzes Pulver (Nickeloxyd) enthält, welches Nichtkenner zu der Annahme veranlasst, dass dies Kohle sei; wir hörten sogar auf Grund dieser vollkommen erklärlichen Erscheinungen die Vermutung aussprechen, dass die ihnen gelieferten Anoden gar keine Nickelanoden, sondern Kohlenplatten, auf welche galvanisch eine Nickelschicht niedergeschlagen, seien.

Ganz besonders stark werden diejenigen Gussanoden angegriffen, welche an den Enden der Leitungsstangen hängen, und es empfiehlt sich daher in allen Fällen, in denen gewalzte neben gegossenen Anoden benutzt werden, erstere an die Enden der Stangen zu hängen und die Gussanoden zwischen den übrigen Walzanoden gleichmässig zu verteilen.

Diese Übelstände können und dürfen uns aber nicht abhalten, neben gewalzten Anoden auch gegossene und zwar solche, die sich gleichmässig und leicht lösen, nicht aber die schwer löslichen zu verwenden, wenn die Zusammensetzung des Bades dies erfordert.

Die mürbe gewordenen Reste und die abgefallenen Stücke der Anoden lauge man mit heissem Wasser aus, trockne und verkaufe sie dann an die Nickelfabriken, bez. den Lieferanten.

Die gewalzten Nickelanoden zeigen diese schnelle Korrosion nicht und sie lassen sich bis zur Papierstärke abnutzen, ehe sie zerfallen; zweckmässig wird man aber für Erneuerung der Anoden sorgen, ehe sie so dünn geworden sind, weil mit der Verminderung der Stärke ihr Widerstand wächst.

Wir legen gewöhnlich mehrere dünn gewordene Walzanoden aufeinander und schnüren sie mit reinem Nickeldrahte tüchtig zusammen; in dieser Herrichtung lassen sie sich dann noch weiter verwenden.

Die Anoden lasse man stets ruhig im Bade hängen, auch wenn nicht vernickelt wird, sie werden in diesem Falle nicht ange-

griffen; durch das öftere Herausnehmen und Einhängen der Anoden, und zwar besonders der Gussanoden, bröckeln dieselben infolge der damit verbundenen Erschütterungen schneller ab, als wenn sie ruhig hängen bleiben.

Man findet manchmal, dass die Anoden am Morgen vor Beginn des Vernickelns einen rötlichen Anflug zeigen und dies tritt besonders in borsäurehaltigen Bädern mit saurer Reaktion ein. Die Vernickler suchen diese Erscheinung durch einen Kupfergehalt des Bades oder der Anoden zu erklären. Verfasser fand aber diese Rotfärbung auch bei Anoden, welche absolut kupferfrei waren, während im Bade ebensowenig Kupfer analytisch nachweisbar war. Diese Färbung ist wahrscheinlich durch den geringen Kobaltgehalt veranlasst, von dem sich die Nickelanoden nicht befreien lassen; es scheint sich bei Einwirkung eines schwachen Stromes Kobalthydroxyd zu bilden, welches sofort verschwindet, wenn man einen kräftigen Strom durch das Bad leitet.

Pfanhauser jr. erklärt diese „Behauptung" des Verfassers (der Wortlaut zeigt, dass es keine Behauptung, sondern nur eine Mutmassung war) für unrichtig und führt das Rotwerden der Anoden auf eine Kupferabscheidung zurück. Tatsächlich enthalten auch die reinsten Anodensorten Spuren von Kupfer, die Nickelsalze dagegen werden jetzt meistens ganz kupferfrei geliefert und es müsste demnach ein Nickelbad schon längere Zeit im Betrieb sein, um einen Kupfergehalt der Anoden in das Bad überzuführen. Ein Versuch zeigte, dass ein mit absolut kupferfreiem Nickelsalz bereitetes Bad, in dem auch nicht die geringste Spur Kupfer nachweisbar war, auf einer neuen Anode einen leichten roten Anflug hervorrief, ohne dass der Strom in Wirksamkeit getreten wäre; als Kathode diente ein blankes Stahlblech. Dies spricht nicht für eine Abscheidung von Kupfer, dessen Herkunft in diesem Falle unerklärlich wäre.

Das Einhängen der Anoden geschieht mittels Nickeldrahtes von 3—5 mm Stärke oder angenieteter Nickelblechstreifen, wie dies auf Seite 146 bereits angegeben wurde.

Wir haben früher (S. 216) gesehen, dass die Anoden bei in Ruhe befindlichen Bädern oftmals in den oberen Partien mehr angegriffen werden, als in den unteren, weil oben spezifisch leichtere Flüssigkeitsschichten vorhanden sind, unten dagegen schwere, und der Strom den Weg wählt, wo der geringste Widerstand vorhanden ist. Die ungleichmässige Auflösung der Anoden kann man aber auch in Bädern beobachten, welche bewegt werden und bei denen

sonach keine Schichten von verschiedenen spezifischen Gewichten vorhanden sind; man findet dann die unteren Kanten und die seitlichen Ränder stärker zerfressen, als die mittleren Partien der Anode und auch die Rückseiten, welchen keine Waren gegenüber hängen, zeigen sich stark angegriffen. Diese Beobachtungen lassen die Annahme Pfanhausers plausibel erscheinen, dass der Strom nicht allenthalben in direkter Richtung und geradlinig von den Anoden zu den Kathoden wandert, sondern dass dies, wie bei den magnetischen Kraftlinien auch in Kurvenlinien erfolgt, und besonders dann, wenn die Anodenfläche im Verhältnis zur Kathodenfläche, klein ist. Er bezeichnete diese bogen- oder kurvenartige Wanderung des Stromes als Stromlinienstreuung und beobachtete, dass diese Streuung der Stromlinien mit der Elektrodenentfernung wächst und mit der Vergrösserung der Elektrodenflächen sich vermindert.

Ausführung des Vernickelns. Nächst der richtigen Zusammensetzung des Nickelbades, der richtigen Wahl der Anoden und der richtigen Stromstärke hängt der Erfolg von der sorgfältigen Entfettung und Dekapierung und der richtigen Stromstärke ab.

Die mechanische Vorbereitung ist Seite 171 und ff. besprochen worden.

Für die Entfettung und Dekapierung der Waren gelten die Seite 209 gegebenen Vorschriften, und es muss der Vernickler bei Ausführung dieser Manipulationen immer bedenken, dass eine jede unreine, fettige Stelle sich wohl mit Nickel überzieht, aber beim Polieren den Niederschlag sofort wieder fahren lässt, weil eben eine innige Vereinigung des Niederschlags mit dem Grundmetalle nur bei ganz reinen Flächen stattfinden kann. Es genügt nicht, die sichtbaren Flächen gut entfettet zu haben, es müssen auch alle Höhlungen und Löcher auf das sauberste gereinigt werden, weil, falls diese vom Schleifen und Polieren herrührende Fettschmiere enthalten, das spezifisch leichtere Fett im Bade heraustritt und die nächstliegenden Partien der Gegenstände überzieht. Diese vernickeln dann wohl, aber der Polierscheibe widersteht der Niederschlag nicht, sondern er löst sich ab, wenn dies nicht schon während des Vernickelns im Bade der Fall war. Jede Nachlässigkeit beim Entfetten rächt sich bitter, denn eine misslungene Vernickelung muss in den meisten Fällen erst wieder mechanisch entfernt, abgeschmirgelt werden, ehe man aufs neue niederschlagen kann.

Jede Berührung der gereinigten Waren mit der trockenen Hand oder gar mit schmutzigen Händen muss streng vermieden

werden; ist aber bei grossen schweren Gegenständen eine Berührung mit den Händen nicht zu vermeiden, so müssen diese erst durch Bürsten mit Kalk und Abspülen mit reinem Wasser entfettet und immer nass gehalten werden.

Wie schon weiter oben erwähnt, dürfen die entfetteten und dekapierten Waren nicht an der Luft liegen bleiben, weil sie sich hierbei mit einem neuen Anlaufe bedecken würden, sondern sie müssen sofort ins Bad gebracht, oder, wenn dies nicht tunlich ist, unter reinem Wasser aufbewahrt werden.

Während man Kupfer und dessen Legierungen (Messing, Bronze, Tombak, Neusilber u. s. w.), ferner Eisen und Stahl direkt vernickelt, werden Zink, Zinn, Britannia, Blei gewöhnlich erst verkupfert oder vermessingt. Bei geeigneter Zusammensetzung des Nickelbades und bei einiger Übung lassen sich zwar auch die letztgenannten Metalle direkt vernickeln, im ganzen und grossen steht man sich aber bei vorherigem Kupfer- oder Messingniederschlag besser, und die Sicherheit und Schönheit der Resultate wird dadurch wesentlich erhöht.

Rostsicherheit. Viele Vernickler verkupfern auch Eisen- und Stahlwaren im Cyankupferbade vor dem Vernickeln und behaupten, durch die vorherige Verkupferung, bez. Vermessingung einen grösseren Rostschutz zu erzielen. Verfasser hat in dieser Hinsicht eine grosse Anzahl vergleichender Versuche angestellt, bei denen sich ergeben hat, dass die vorherige schwache Verkupferung, und um eine solche schwache Verkupferung handelt es sich meistens, die Rostsicherheit nicht erhöht. Wir sind zu der Überzeugung gekommen, dass ein in einem Nickelbade von geeigneter Zusammensetzung erhaltener starker Niederschlag auf Eisen dieses ebensolange vor dem Rosten schützt, als wenn das Eisen vorher schwach verkupfert worden war.

Einen nicht wegzuleugnenden Vorteil hat das vorherige Verkupfern der Eisenwaren offenbar und zwar den, dass bei weniger sorgfältigem Entfetten seltener ein Abblättern des Nickelniederschlages vorkommt, weil das alkalische Kupferbad die Entfettung vervollständigt; wird aber das Entfetten sorgfältig nach den auf Seite 209 u. ff. angeführten Regeln ausgeführt, so ist das Vorverkupfern nicht erforderlich.

Anders liegt der Fall, wenn man den Kupferniederschlag als Bindemittel für zwei Nickelniederschläge bewirkt. Sollen z. B. vernickelt gewesene Teile, von denen sich der alte Niederschlag auf

mechanischem Wege nicht entfernen lässt, neu vernickelt werden, so ist eine Verkupferung oder Vermessingung erforderlich, weil der neue Nickelniederschlag auf dem alten sehr schlecht haftet.

Wir haben ferner die Verkupferung mit bestem Erfolge da ausgeführt, wo es sich um grösstmögliche Rostsicherheit von Gegenständen handelte, wobei wir aber den Zweck auf andere Weise erreichten, als dies gewöhnlich geschieht. Zur Vernickelung von Fahrradteilen z. B., welche allen Witterungseinflüssen ausgesetzt sind, verfahren wir derart, dass wir die Teile erst stark vernickeln, dann stark verkupfern und nun nochmals stark vernickeln, also eine doppelte Vernickelung ausführen. Wir haben oben gesehen, dass sich jeder galvanische Niederschlag netzartig bildet, die Maschen des Netzes sind bald grösser, bald kleiner, je nach der Natur des niedergeschlagenen Metalles. Werden nun verschiedene Metalle in starken Schichten auf galvanischem Wege übereinandergelagert, so fallen die Netzlinien des einen Niederschlages nicht mit denen des vorhergehenden Niederschlages zusammen, sondern sie legen sich zwischen die ersteren, verdichten also das Netz. Es ist nun begreiflich, dass durch die nachfolgende Politur die weitere Verdichtung der Niederschläge eine wesentlich vollkommenere sein wird, als wenn nur ein Niederschlag auf das Grundmetall gelagert ist und durch Polieren gedichtet werden soll. Eigentümlicherweise ist die Porosität des galvanischen Nickelniederschlages schon eine verschiedene, wenn man den Gegenstand in mehreren Nickelbädern verschiedener Zusammensetzung vernickelt; man kann dichtere Niederschläge erzielen durch Umhängen der Gegenstände in zwei oder drei Nickelbäder und es beweist dies, dass der verschiedene Widerstand der betreffenden Bäder eines und desselben Metalles auf die grössere oder geringere Dichte des Netzes, wenn wir diesen Ausdruck beibehalten wollen, von Einfluss ist.

Aber auch die auf eben beschriebene Art und Weise doppelt vernickelten Gegenstände aus Eisen und Stahl bieten unter Umständen keine sichere Gewähr gegen das Rosten des Grundmetalles, und um dieses unbedingt zu verhüten, können folgende Wege eingeschlagen werden.

Entweder man versieht die Gegenstände mit einem galvanischen Zinkniederschlage, kratzt diesen, verkupfert im cyankalischen Kupferbade, spült mit Wasser und vernickelt nun mit einem starken Anfangs-Strom, den man nach einigen Minuten auf die normale Stromdichte reduziert. Es empfiehlt sich, die auf angegebene Weise behandelten Gegenstände nicht mit Schwabbelscheiben, die eine Er-

wärmung der Gegenstände bewirken, zu polieren, sondern mit Zirkularbürsten, weil beim Erwärmen sich leicht Blasen bilden.

Der zweite Weg ist der, dass man die Gegenstände erst im cyankalischen Kupferbade verkupfert, diesen Niederschlag im sauren Kupferbade (siehe unter Galvanoplastik) auf 0,15 bis 0,2 mm verstärkt, poliert und dann vernickelt.

Oder man erzeugt, wenn hierzu genügend Zeit vorhanden ist, einen sehr starken Niederschlag von Nickel direkt auf den Gegenständen unter Verwendung eines kalten aethylschwefelsauren Nickelbades (s. S. 246) oder eines heissen Schnellvernickelungsbades (S. 245).

Die Waren sollten nie ohne Strom ins Bad gehangen werden, da die galvanischen Bäder mit wenigen Ausnahmen eine chemische Wirkung auf viele Metalle ausüben, die für den Galvanisierprozess nachteilig ist, und ganz besonders beim Nickelbad ist es erforderlich, dass die Anoden- und Warenstangen mit dem Stromerzeuger verbunden sind, ehe man Ware ins Bad hängt.

Übernickeln. Es wird häufig der Fehler begangen, dass mit allzu starkem Strome vernickelt wird, und die Folge davon ist die, dass der Niederschlag an den unteren Partien der Waren bald matt und grauschwarz wird, während die oberen Teile noch nicht genügend stark vernickelt sind. Man nennt diese Erscheinung, die auf einer Abscheidung des Nickels mit grobem Korne oder in Schwammform infolge des zu kräftigen Stromes beruht, das Anbrennen oder Übernickeln.

Eine weitere Konsequenz des Vernickelns mit zu starkem Strome ist die, dass der Niederschlag leicht abblättert (aufsteigt), wenn er eine gewisse Stärke erreicht hat. Diese Erscheinung ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass Wasserstoff vom Niederschlage verdichtet und zurückgehalten wird, und dadurch starke Ablagerungen verhindert.

Ganz besonders leicht übernickeln diejenigen Waren, welche als erste und letzte, also an den Enden der Warenstangen angehängt sind; man kann diesen Übelstand vermeiden, wenn man auf die beiden Enden der Warenstangen einen Streifen Kupferblech von ca. 10 mm Breite und einer der Tiefe des Bades entsprechenden Länge oder auch eine schmale Nickelanode hängt.

Normaler Niederschlag. Als Massstab für eine mit regelrechtem Strome sich vollziehende Vernickelung mögen folgende Kriterien gelten:

Die zu vernickelnden Waren müssen sich nach zwei bis höch-

stens drei Minuten deutlich allseitig mit Nickel überzogen zeigen, jedoch ohne dass eine heftige Gasbläschenentwickelung an den Waren auftritt; kleine Gasbläschen, die ohne Heftigkeit mit einer gewissen Regelmässigkeit aufsteigen, sind als Zeichen des sich gut vollziehenden Prozesses anzusehen. Zeigt sich nach zwei bis drei Minuten kein Niederschlag auf den Waren, so ist der Strom zu schwach und werden die Waren meistens in diesem Falle dunklere missfarbige Töne angenommen haben. Es muss dann entweder durch den Regulator die Zuführung eines stärkeren Stromes bewirkt werden, oder, wenn bereits aller erzeugte Strom ohne künstliche Abschwächung ins Bad ging, muss die Warenfläche vermindert werden, oder wenn man dies nicht will, muss die Batterie durch Zuschalten von mehr Elementen, oder durch frische Füllung etc. verstärkt werden.

Tritt dagegen eine heftige Gasentwickelung an den Waren auf, zeigen sich die Waren schon nach wenigen Sekunden gut gedeckt und geht die anfangs weisse und glänzende Vernickelung schon nach wenigen Minuten in ein graues Matt über, so ist der Strom zu stark und muss entweder durch den Regulator, oder durch Ausschalten einiger Elemente, oder durch Verringerung der Anodenfläche, oder endlich durch Einhängen einer grösseren Warenfläche entsprechend abgeschwächt werden.

Diese Kriterien gelten gleicherweise auch beim Vernickeln mit Dynamo-Maschinen.

Die zum Vernickeln von Kupfer, Kupferlegierungen, Eisen und Stahl geeignetste Stromdichte ist 0,3—0,45 Amper, während Zink nach vorheriger Verkupferung 1,2 Amp. erfordert.

Bei der Vernickelung von Zinkgegenständen ist also eine grössere Stromdichte und höhere Spannung erforderlich. Ist der Strom nicht genügend stark, so bilden sich schwarze Streifen und Flecken, Zink löst sich auf und verdirbt das Nickelbad. Es ist dies eine häufige Klage der Vernickler, welche sich über die einschlagenden Verhältnisse (siehe Polarisationsstrom) nicht klar sind. Die Gasentwickelung muss an den Zinkgegenständen eine sehr lebhafte sein, andernfalls wird man nie einen brauchbaren Niederschlag erzielen.

Der angehende Vernickler lernt in den meisten Fällen schon nach einigen Tagen die richtige Stromstärke nach den Erscheinungen, die die Waren zeigen, richtig abschätzen und wird, wenn er unseren Andeutungen genau folgt, nur wenige Misserfolge als Lehrgeld zu verzeichnen haben. Wir wiederholen an dieser Stelle nochmals, dass ein in die Leitung eingeschaltetes Voltmeter und Amperemeter, sowie

Stromregulator die Beurteilung und die richtige Stromgabe ungemein erleichtern und nie aus Sparsamkeitsrücksichten bei galvanischen Einrichtungen fehlen sollten.

Es ist in jeder Beziehung empfehlenswert, die Waren erst mit kräftigem Strome zu decken, d. h. den ersten Nickelniederschlag schnell erfolgen zu lassen, um die Metalle der Einwirkung der Badflüssigkeit zu entziehen, und dann den Strom auf die normale Stärke abzuschwächen, um bei dieser die Vernickelung zu Ende zu führen. Bei so geregeltem Strome kann man die Waren stundenlang hängen lassen, kann man nach Gewicht vernickeln und Niederschläge von bedeutender Stärke erreichen.

Beabsichtigt man, die Niederschläge in den gewöhnlichen Bädern bis zu grosser Stärke zu treiben, so müssen einige Bedingungen erfüllt werden, die durch die Natur des Galvanisierprozesses geboten sind. Da sich die untersten Partien der Waren stärker vernickeln, muss ein öfteres Wenden derselben vorgenommen werden; der Niederschlag muss ferner, sobald er einen mattbläulichen Schein annimmt, gut gekratzt werden, wobei er aber nicht trocken werden darf, und nach dem Kratzen tut man gut, nochmals mit der Kalkbürste zu entfetten, zu spülen und dann erst in das Bad zurückzubringen. Lassen sich etwa angebrannte Stellen durch die Kratzbürste nicht blank und glatt machen, so kann man Schmirgelpapier oder Bimsstein zu Hilfe nehmen und wird dadurch leicht den gewünschten Zweck erreichen. Betreffs Niederschläge von grosser Stärke siehe auch Seite 244—247.

Für eine solide Vernickelung der meisten Artikel genügt es, die Waren bei normalem Strome so lange im Bade zu belassen, bis sich der mattbläuliche Schein zeigt; dieser ist das Merkmal, dass die Nickelschicht eine ansehnliche Stärke erreicht hat und dass sie einen weiteren Niederschlag in regulinischer Form nicht mehr annimmt. Lässt man solche Waren länger im Bade, ohne sie erst zu kratzen, so geht der mattbläuliche Ton bald in ein mattes Grau über, und fast alles in dieser Form abgeschiedene Metall muss behufs Erzielung des Hochglanzes wieder wegpoliert werden.

Ob der Niederschlag für alle Anforderungen des gewöhnlichen Gebrauchs stark genug ist, zeigt sich nach Fontaine, wenn man schnell und mit energischem Drucke eine vernickelte Ecke oder Kante des Gegenstandes so lange auf einem Stück glatt gehobelten weichen Holzes hin und her reibt, bis die geriebene Stelle heiss wird; sie muss diese Reibung vollkommen vertragen können. Wir können diese Prüfung als zuverlässig bestätigen und empfehlen.

Fehlerhafte Anodenanordnung. Wenn sich nun nach dem Einhängen der Waren in das Nickelbad diese nur teilweise nach einiger Zeit vernickelt zeigen, so lässt dies auf eine fehlerhafte Anordnung der Anoden schliessen, und es kommt dies hauptsächlich bei grossen, runden Gegenständen, ferner bei Gegenständen, die tiefe Höhlungen haben (Bechern, Vasen u. s. w.), und auch bei Waren, deren Profile gegen die vorstehenden Partien stark zurücktretende Partien (z. B. Lampenfüsse) zeigen, vor. Angenommen wird hierbei selbstverständlich, dass die Drähte, mit welchen die Gegenstände in das Bad eingehängt werden, einen genügend grossen Querschnitt besitzen, um den zur Vernickelung der ganzen Fläche des Gegenstandes erforderlichen Strom zuführen zu können.

Für flache Gegenstände genügt es ja immer, wenn diese zwischen zwei Anodenreihen hängen, bei runden Gegenständen von grösserem Durchmesser aber müssen, sofern man nicht diese öfters drehen will, die Anoden in gleichen Abständen um den runden Gegenstand herum gehängt werden, sodass er allseitig von Anoden eingeschlossen ist. Man vernachlässige die konzentrische Anordnung der Anoden ganz besonders dann nicht, wenn es sich um eine recht gleichmässig starke Vernickelung von runden oder halbrunden Flächen handelt, wie z. B. für grosse, halbrunde Stereotyp-Platten für die Rotationspressen. Verfasser hatte Einrichtungen zu liefern für solche Druckplatten und hatte dabei die Genugtuung, aus der gleichmässig geringen Abnutzung dieser für grosse Auflagen bestimmten vernickelten Stereotypen den Erfolg der konzentrischen Anodenanordnung konstatieren zu können.

Ganz verwerflich ist das von manchen Autoren empfohlene System, zwei Warenstangen in die Mitte des Bades, und ausserhalb derselben je eine Anodenstange zu placieren, wenn es sich um Gegenstände mit grösseren Flächen handelt; die den Anoden zugekehrten Seiten der Waren vernickeln dann ungleich stärker als die inneren, wie dies bereits Seite 145 erwähnt wurde und die Stärke des Niederschlages nimmt im Verhältnisse zur wachsenden Entfernung von den Anoden ab. Nur für kleine und dünne Gegenstände, wie Sicherheits-, Häkelnadeln, Bleistifthalter u. s. w. ist die Anordnung von zwei Warenstangen zwischen zwei Anodenstangen zulässig.

Vernickelung von Höhlungen. Während für glatte flache Gegenstände eine Entfernung der Anoden von den Waren von ca. 10 cm die geeignetste ist, muss man den Abstand bei Gegenständen mit Vertiefungen und Höhlungen vergrössern, wenn man nicht

vorzieht, sich des nachstehend beschriebenen Verfahrens zu bedienen, und zwar muss der Abstand im Verhältnis zur grösseren Tiefe der Höhlungen wachsen. Immerhin schliesst dies eine gleichmässig starke Bildung des Niederschlages aus, denn es ist klar, dass die den Anoden näher befindlichen Teile der Waren sich stärker vernickeln als die Höhlungen, und wir geben daher dem Verfahren den Vorzug, bei dem man mit einer kleinen Handanode, die mittels biegsamen Metalldrahtes mit der Anodenstange verbunden ist, in die Höhlungen und Profilvertiefungen eingeht, resp. dieselben umfährt. Es erfordert dies allerdings bei manchen Gegenständen, dass ein Arbeiter am Bade steht und diese Operation mit der Hand ausführt; da man aber die kleine Anode bis auf wenige Millimeter der Warenfläche nähern, resp. diese in dieser Entfernung in langsamem Tempo umkreisen kann, so bildet sich der Niederschlag in kurzer Zeit entsprechend stark.

Jedenfalls müssen Bäder, in denen Gegenstände mit Höhlungen vernickelt werden sollen, einen grösseren Widerstand besitzen als Bäder für Vernickelung flacher Gegenstände. Trotz des Widerspruches des jüngsten Autors, welcher hierfür gerade die chlorammoniumhaltigen Bäder mit geringem spezifischen Widerstande verwendet wissen will und dem Chlorammoniumgehalte des Bades die erhöhte Stromlinienstreuung, welche den Niederschlag auf den inneren Höhlungen begünstigen soll, zuschreibt, muss Verfasser bei seinem Ausspruche verharren. Verwendet man Chlorammoniumhaltige Bäder zur Vernickelung von Gegenständen mit tiefen Hohlräumen, so zeigt es sich oft, dass die den Anoden am nächsten befindlichen Partien der Gegenstände schon übernickelt, angebrannt sind, ehe die tiefsten Stellen mit Nickel überhaupt gedeckt sind und wartet man, bis auf den letzteren der Niederschlag die erforderliche gewünschte Stärke erreicht hat, so blättert an den ersteren, oftmals schon vorher, der Niederschlag ab. Bei vergleichenden Versuchen mit der Innen-Vernickelung von Messingröhren von 15 mm Durchmesser fand Verfasser, dass sich diese sowohl in einem Bade mit hohem Widerstande, wie in einem solchen von geringem Widerstande gleich gut vernickeln liessen, die geschilderte Erscheinung des Abblätterns trat in dem chlorammoniumhaltigen Bade aber ein, als die von der Anode abgewendeten Enden der 120 mm langen Röhren noch so schwach vernickelt waren, dass das Grundmetall durchschien, während im Bade ohne Chlorammoniumzusatz das der Anode zugewandte Ende des Rohrs wohl matt geworden war, jedoch

beim Polieren nicht abblätterte, die Vernickelung im Innern aber bis zum entgegengesetzten Ende gut vorangegangen und das Grundmetall hier gut gedeckt war.

Bei Vernickelung von Lampenfüssen aus Zinkguss wird man die Handanode kaum vermeiden können, wenn es sich um eine gute, gleichmässige Vernickelung auch der vertieften Partien der Füsse handelt. Übrigens machen Gegenstände aus Zink insofern eine Ausnahme von der Regel, als infolge der hochpositiven Eigenschaften des Zinks hier der Widerstand des Bades geringer sein kann als bei Bädern zur Vernickelung von Kupfer, dessen Legierungen, sowie Eisen und Stahl.

Weitere allgemeine Regeln. Von allgemeinen Regeln beim Vernickeln, die aber auch für alle anderen galvanischen Prozesse Giltigkeit haben, führen wir ausser den bereits erwähnten noch folgende an:

Beim Einhängen der Waren ins Bad reibt man die Metallhaken oder Drähte, mit denen die Waren an den Warenstangen befestigt werden, einigemal auf der Stange hin und her, um sicher zu sein, dass die Berührungsstelle rein metallisch ist. Man tut ferner gut, sich daran zu gewöhnen, bei jedesmaligem Einhängen eines Objekts mit dem Finger einen leichten Schlag gegen die Warenstange zu führen, durch welche Erschütterung sich die an den Waren ansetzenden Gasbläschen loslösen und emporsteigen. Es ist auch ratsam, die Waren vor dem Befestigen an der Leitungsstange einigemal auf und ab zu bewegen, gewissermassen unter der Flüssigkeit zu schütteln, wodurch einmal die metallärmeren Schichten mit den metallreicheren vermischt werden, sodann aber etwaiger Staub, der auf dem Bade schwimmen und sich an die Waren beim Einsenken ins Bad ansetzen könnte, entfernt wird.

Die im Bade hängenden Waren sollen sich gegenseitig nicht berühren, ebenso wenig wie eine Fläche die andere verdecken und somit der direkten Einwirkung der Anode entziehen darf. Im ersten Falle bilden sich an den Berührungsstellen leicht Flecken, im zweiten findet auf der verdeckten Fläche nur ein geringer Niederschlag statt. Dass die Waren nirgends mit den Anoden sich berühren dürfen, bedarf als selbstverständlich kaum einer Erwähnung. Zwischen den Waren soll immer möglichst ein Zwischenraum von einigen Centimetern frei bleiben und je weniger flach die zu vernickelnden Gegenstände sind, desto grösser sollte dieser Zwischenraum sein.

Gegenstände mit Höhlungen und Vertiefungen muss man derart ins Bad einsenken, dass die Luft aus den Höhlungen entweichen kann, was also geschieht, wenn man diese nach oben richtet, oder, wenn Vertiefungen an mehreren entgegengesetzten Seiten vorhanden sind, durch Drehen und Wenden der Waren nach Einführung der Waren in das Bad erreicht wird. Bleiben Luftblasen in den Höhlungen eingeschlossen, so verhindern diese die Berührung mit der galvanischen Lösung und es findet folglich kein Niederschlag an solchen Stellen statt.

Polarisation. Wir haben nun den sog. Polarisationserscheinungen noch einige Worte zu widmen. Es ist im theoretischen Teile gezeigt worden, dass durch Eintauchen von zwei Platten aus verschiedenem Metall in eine Flüssigkeit ein Gegen- oder Polarisationsstrom erzeugt wird, welcher desto stärker ist, je grösser die Differenz der Potentiale beider Metalle in der betreffenden Lösung ist. Bestehen die Anoden in einem Nickelbade aus Nickel, die Waren aus Kupfer, so wird, da die Potentiale beider Metalle nahe bei einander liegen, der Gegenstrom gering sein; hängt man aber Waren aus Eisen ins Bad, so wird der Gegenstrom grösser, noch grösser aber bei Zinkflächen, die vernickelt werden sollen, denn das Zink besitzt gegen das Nickel bei den in Frage kommenden Lösungen ein wesentlich höheres Potential. Da nun der Gegenstrom eine, dem in das Bad geleiteten Strome entgegengesetzte Richtung hat, wird der letztere durch ersteren geschwächt und zwar desto mehr, je stärker der Gegenstrom ist. Es gibt dies die Erklärung, weshalb Eisen zur Vernickelung stärkeren Strom erfordert als Kupferlegierungen, Zink stärkeren Strom als Eisen.

Es kann nun vorkommen, dass der Gegenstrom so stark wird, dass er die Wirkung des Hauptstromes ganz aufhebt und selbst diesen umkehrt, und die Folge davon ist die, dass die Bildung des Niederschlags im ersten Falle unterbrochen, im zweiten Falle wieder zerstört wird und die Metalle, aus denen die Waren bestehen, sich auflösen, das Bad verunreinigen und verderben.

Um dies zu vermeiden, muss deshalb ein Hauptstrom ins Bad geleitet werden, welcher durch seine genügend grosse elektromotorische Kraft den Gegenstrom überwinden kann, und es muss durch Einschaltung eines Galvanometers und Beobachtung des Ausschlages der Nadel, die uns den Eintritt der Stromumkehrung (nach Seite 129) rechtzeitig anzeigt, den Folgen derselben vorgebeugt werden. Wenn nun

ein Vernickler nur schwachen Strom zur Verfügung hat, so folgert aus obiger Darstellung, dass er vor dem Vernickeln elektropositiverer Metalle, wie Eisen und Zink, vorteilhaft diese erst verkupfert und dadurch die Wirkung dieser Metallflächen in Bezug auf Bildung des Gegenstromes möglichst unschädlich macht.

Es kommt verhältnismässig selten vor, dass der Gegenstrom so stark wird, um die gebildeten Niederschläge wieder zu zerstören, weil man zum Vernickeln sich meistens der kräftigen Bunsenelemente mit zwei Säuren oder dynamo-elektrischer Maschinen von 4 V. Klemmenspannung bedient; immerhin ist es nötig, den Praktiker mit diesen Möglichkeiten bekannt zu machen und ihm durch diese den Grund zu erklären, weshalb man vorzugsweise die Waren gern mit einem kräftigen Strome deckt. Sprague plaidiert für einen Anfangsstrom von 5 V. Spannung; nach unseren Untersuchungen genügt aber ein Strom von 3,5 V. vollständig für alle Fälle von Vernickelung von Eisen und Kupferlegierungen.

Eine misslungene Vernickelung muss gewöhnlich erst vollkommen entfernt werden, ehe man einen neuen Niederschlag machen kann, da ein zweiter Nickelniederschlag auf dem früheren sehr schlecht haftet, besonders dann, wenn die erste Nickelschicht schon trocken geworden war. Es ist die Entfernung des Nickelniederschlages freilich in den meisten Fällen eine unangenehme Arbeit, und man kann sie sich sicher ersparen, wenn man beim Entfetten und Dekapieren sich der grössten Sorgfalt und peinlichen Sauberkeit, sowie einer sachgemässen Stromregulierung befleissigt.

Zur Beseitigung einer misslungenen Vernickelung ist von Watt und Elmore folgende Säuremischung vorgeschlagen worden:

Schwefelsäure von 66 Bé°.	**4 l**
Salpetersäure von 40° Bé.	**500 g**
Wasser	**500 g**
Salpetersaures Kali	**50 g.**

Man soll nach den genannten Autoren die an einem Kupferdrahte befindlichen missglückten Waren in heisses Wasser tauchen, bis sie selbst heiss geworden sind, dann unter Bewegen eine halbe Stunde in das Säuregemisch tauchen, herausnehmen, in viel Wasser abspülen und diese Manipulation wiederholen, bis die Nickelschicht entfernt ist und das Grundmetall überall freiliegt. Hierauf sollen die Waren nach gutem Abspülen in heissem Wasser erwärmt, in Sägespänen getrocknet und neu vorpoliert werden. Wenn die Operation richtig

vollzogen wird, sollen die Grundmetalle, wenn diese aus Kupfer oder Messing bestehen, nur geringe Spuren der Säurewirkung zeigen, und um diesen Zweck zu erreichen, nimmt man auf viel Schwefelsäure nur die zur Einwirkung auf das Nickel allernötigste Menge Salpetersäure.

Wir müssen uns einer Empfehlung dieses Verfahrens enthalten, da es von uns praktisch nicht durchprobiert worden ist, indessen geniessen die Autoren als Praktiker auf dem Gebiete der galvanischen Niederschläge einen genügend guten Ruf, um annehmen zu können, dass das Verfahren zweckentsprechend sei. Wir ziehen vor, eine misslungene Vernickelung mechanisch durch Abbürsten mit Schmirgel zu entfernen und halten nach den erzielten Resultaten von dem anderweit gemachten Vorschlage, den Nickelniederschlag durch den Strom wegzulösen, indem man in einem schwach sauren Bade die Waren als Anoden einhängt, nicht viel.

Kann man mechanisch aus allen Vertiefungen u. s. w. den alten Niederschlag nicht entfernen, so beseitigt man diesen wenigstens an den der Bürste zugänglichen Stellen, entfettet und dekapiert aufs sauberste und verkupfert die Ware vor dem Vernickeln; die Kupferschicht dient also hier als Bindemittel für den neuen und alten Niederschlag und wir haben nie ein schlechtes Haften oder eine spätere Ablösung beim Polieren bemerken können, weshalb dieses Verfahren bestens empfohlen sei (vergl. S. 253).

Gegen den gelblichen Ton der Vernickelung ist empfohlen worden, die vernickelten Waren sogleich nach dem Herausnehmen aus dem Nickelbade in ein mit Zitronen oder Salzsäure angesäuertes Nickelbad als Anoden einzuhängen, während als Ware ein Stück Nickelblech dient, und den Strom einige Sekunden einwirken zu lassen; es sollen sich dadurch die neben Nickel mit ausgeschiedenen basischen Nickelsalze, welche angeblich den gelblichen Stich bedingen, lösen, und die Vernickelung soll hierauf den rein weissen Ton zeigen. Wir bezweifeln, dass basische Salze überhaupt ausgeschieden werden und sind der Ansicht, dass der gelbliche Ton der Vernickelung lediglich auf die fehlerhafte Zusammensetzung des Nickelbades zurückzuführen ist.

Fehlerhafte Vernickelung. Wenn der angehende Vernickler unsere in diesem Kapitel gegebenen Vorschriften beherzigt, kann der Erfolg nicht zweifelhaft sein, und es soll nun noch, um einen gemachten Fehler beseitigen, den Grund eines Misslingens leicht auffinden zu können, eine Zusammenstellung der hauptsächlichsten

Erscheinungen, die beim Vernickeln auftreten können und Wege zu ihrer Verhütung in gedrängter Kürze gegeben werden.

1) Die Waren überziehen sich nicht mit Nickel, sondern nehmen missfarbige, meistens dunklere Töne an.

Grund: Der Strom ist zu schwach, um eine Nickelausscheidung bewirken zu können und die Missfärbung ist eine Folge der chemischen Einwirkung der Nickellösung auf die Metalle, aus denen die Waren bestehen. Besonders häufig beobachtet man diese Erscheinung bei Vernickelung von Zinkgegenständen, welche blauschwärzliche Streifen bekommen. Abhilfe durch Verstärkung des Stroms oder Einhängen kleinerer Warenflächen. Untersuchen, ob überhaupt Strom ins Bad geht, andernfalls die Kontakte reinigen.

2) Es erfolgt eine Vernickelung, dieselbe ist aber dunkel, oder fleckig, marmoriert, auch bei genügend starkem Strome.

Grund: Entweder ist das Bad alkalisch, was durch die Lackmuspapierprobe festzustellen ist, und wenn so, muss durch Zugabe der geeigneten Säure, die schwach saure Reaktion des Bades hergestellt werden;

oder das Bad ist überkonzentriert, in welchem Falle man auch eine Krystallabscheidung wahrnehmen wird; Abhilfe durch Verdünnen mit Wasser;

oder die Nickellösung ist sehr metallarm, was durch Zusatz von Nickelsalz verbessert werden kann; es muss auch auf eine Beimischung von Kupfer und Zink geprüft werden, da auch diese dunkle Töne erzeugen; im ersteren Falle lässt man das Bad einige Zeit durcharbeiten und wird, wenn der Kupfergehalt nicht so bedeutend war, bald einen weissen Niederschlag erhalten; ist Zink im Bade nachweisbar, so ist es meistens als verloren zu erachten;

oder die Entfettung und Dekapierung ist eine unvollständige gewesen. Abhilfe: nochmalige gründliche Reinigung unter Verhütung des Trockenwerdens der Waren;

oder ungenügende Leitungfähigkeit des Bades; Abhilfe durch Zusatz eines geeigneten Leitungssalzes.

Liefern frisch bereitete Bäder dunkle Vernickelung, so hilft meistens ein 2—3 stündiges Durcharbeiten des Bades, wenn das Bad nicht überkonzentriert ist und die Ursache, wie oben erwähnt, in einem geringen Kupfergehalte des Nickelsalzes zu suchen ist.

3) Gelblicher Ton der Vernickelung.

Grund: Alkalität des Bades; Beseitigung siehe unter 2;

oder ungenügende metallische Oberfläche bei Eisenguss. Abhilfe durch nochmaliges Kratzen;

oder ungeeignete Zusammensetzung des Nickelbades Abhilfe: Korrektur des Bades unter Beiziehung eines Sachverständigen.

4) Die Waren werden schnell weiss vernickelt, die Farbe. schlägt aber rasch in ein mattes Grauschwarz, besonders an den tiefsten Ecken und Kanten um.

Grund: Zu sarker Strom; Abhilfe durch den Stromregulator, oder durch Einhängen grösserer Warenflächen, oder durch Ausschalten von Elementen. Öfteres Wenden der Waren.

5) Die Vernickelung ist weiss, blättert aber leicht ab, wenn man mit dem Fingernagel oder mit der Polierscheibe auf den Nickelniederschlag einwirkt.

Grund: Entweder zu starker Strom; Abhilfe wie in 4;

oder zu grosser Säuregehalt des Bades. Abhilfe durch Zusatz von Salmiakgeist, kohlensaurem Kali oder kohlensaurem Nickeloxydul je nach der Zusammensetzung des Bades;

oder frisch bereitetes Nickelbad, bez. frisch gemachte Zusätze. Abhilfe durch Durcharbeitenlassen und beim Vernickeln recht sorgfältige Stromregulierung während der ersten Tage;

oder ungenügende Entfettung und Dekapierung. Nochmalige gründliche Reinigung und Entfernung des misslungenen Niederschlages, und event. Verkupferung, wenn er nicht ganz zu entfernen ist.

6) Die Vernickelung vollzieht sich regelrecht, nur zeigen sich einige bestimmte Stellen unvernickelt.

Grund: Entweder Berührung von Flächenteilen der Waren im Bade;

oder von der Berührung mit schmutzigen Fingern herrührende Flecken;

oder eingeschlossene Luftblasen in Höhlungen. Abhilfe durch Beseitigung der Ursachen;

oder fehlerhafte Anordnung der Anoden. (Siehe S. 145.)

7) Der Niederschlag erscheint mit kleinen Löchern.

Grund: Alagerung von Staubteilchen auf den Waren. Abhilfe: durch Entfernung des Staubes von der Oberfläche; bei allgemeiner Trübung des Bades infolge Alkalität: Zusatz der geeigneten, der Zusammensetzung des Bades entsprechenden Säure, Abkochen und Filtrieren;

oder ungenügende Entfernung der Gasbläschen von den Waren; Abhilfe durch Erschütterung der Warenstangen durch Fingerschläge.

8) Der Niederschlag vollzieht sich prompt auf den, den Anoden zunächst befindlichen Teilen der Waren, tiefere Partien bleiben unvernickelt oder werden schwarz.

Grund: Zu geringe Entfernung der Waren von den Anoden. Abhilfe: Vergrösserung des Abstandes; bei grossen Vertiefungen Behandlung derselben mit der Handanode.

Das Auffrischen der Nickelbäder. Je nach der Zusammensetzung der Bäder, der verwendeten Anoden, der grösseren oder geringeren Arbeitsleistung werden die Bäder nach längerer oder kürzerer Zeit gewisser Zusätze bedürfen, um die Wirkungsweise konstant zu erhalten. Unter den Begriff des „Auffrischens" fallen nicht die kleinen Zusätze von Säuren oder Alkalien, die von Zeit zu Zeit zur Herstellung der ursprünglichen Reaktion der Bäder erforderlich sind, sondern diejenigen Zusätze, die bestimmt sind, entweder den Metallgehalt oder die etwa verminderte Leitungsfähigkeit zu erhöhen.

Die Erhöhung des Metallgehalts erreicht man durch Zusatz desjenigen Nickelsalzes zum Bade, welches zur Bereitung Verwendung fand oder eines höherprozentigen Salzes, das zur Zusammensetzung des Bades passt, und fügt zur Vermehrung der Leitungsfähigkeit gleichzeitig soviel Leitungssalz hinzu, dass zur Vernickelung wieder die anfänglich im neuen Bade erforderlich gewesene Spannung genügt. Über die Grösse derartiger Zusätze lassen sich natürlich bestimmte Vorschriften nicht machen, und es wird der Vernickler meistens nach einiger Erfahrung das Richtige treffen lernen. Er wird gut tun, die Wirkung seiner Zusätze an einem kleinen Teile seines Bades zu studieren, um nicht etwa ein grösseres Bad dadurch zu verderben.

Diejenigen, welche präparierte Vernickelungssalze, die an und für sich ziemlich konstant arbeiten, verwenden, werden am besten

tun, sich unter Einsendung einer kleinen Probe des Bades Auskunft beim Lieferanten zu holen und sind dadurch dem Experimentieren überhoben.

Die Nickelbäder vertragen gewöhnlich eine mehrmalige Auffrischung; da aber die Bäder durch die Länge der Zeit doch Verunreinigungen, auch bei sorgfältigem Betriebe, aufnehmen, so tut man gut, höchstens zweimal aufzufrischen und dann das Bad gänzlich zu erneuern. Wir haben mit einem Nickelbade das aus präpariertem Vernickelungssalze bereitet war, 14 Jahre lang täglich gearbeitet und arbeiten noch damit, und während dieser Zeit nur einige Male aufgefrischt; hat ein Bad eine solche Arbeitsleistung hinter sich, so kann man es ruhig weggiessen und ein neues Bad ansetzen. Man ersieht aber aus diesem Beispiele, wie sich gute Behandlung eines Bades lohnt.

Bei den jetzigen Nickelpreisen ist es ganz zwecklos, alte Nickelbäder einzudampfen und die Rückstände an die Nickelfabriken einzusenden. Die Spesen des Eindampfens, des Transportes und die Ausarbeitung werden in keinem Falle durch den Erlös gedeckt.

Die Behandlung der Gegenstände nach dem Vernickeln wie überhaupt nach allen galvanischen Prozessen ist bereits auf Seite 198 u. ff. beschrieben worden; es sei hier nur nochmals darauf hingewiesen, dass bei Eisen- und Stahlgegenständen das Eintauchen in kochend heisses Wasser vor dem Abtrocknen in Sägespänen unbedingt erforderlich, und auch das spätere Trocknen in einem Trockenschranke für die Solidität und Rostsicherheit von günstigstem Einflusse ist.

Das **Polieren der Nickelniederschläge** erfolgt auf weichen Filzscheiben, oder auf Schwabbeln von Tuch, Nessel oder Flanell unter Anwendung von Wiener Kalk und Öl oder besser der Hochglanzkomposition in Stangen und verweisen wir auf das Kapitel „Polieren“ auf Seite 200 u. ff. Vorteilhaft poliert man zuletzt die schon geglänzten Gegenstände auf einer Wollbürste mit trocknem Wiener Kalk, wenn es sich um Erzielung des höchstmöglichsten Glanzes handelt.

Scharfe Kanten, Ecken und hervortretende Profile dürfen behufs Schonung nur mit leichtem Drucke an die Polierscheiben gehalten werden, da dieselben an diesen Stellen mehr greifen, als auf glatten Flächen, die ohne Gefahr, den Niederschlag durchzupolieren, einen schärferen Druck vertragen, sofern nur der Niederschlag stark genug hergestellt worden ist und genügende Härte besitzt.

Eine besondere Vorsicht beim Polieren, erfordern Messerklingen, scharf geschliffene chirurgische Instrumente u. s. w. und widmen wir diesem Zweige weiter unten ein besonderes Kapitel.

Reinigung polierter Gegenstände. Die polierten vernickelten Waren, und besonders solche mit Vertiefungen, müssen noch durch Bürsten mit heissem Seifenwasser, einer heissen verdünnten Ätzlauge oder mit Benzin vom Polierschmutze befreit, in heissem Wasser gespült und in recht feinen, reinen Sägespänen getrocknet werden.

Kalkulation der Vernickelungsarbeit. Die häufigen an den Verfasser gerichteten Anfragen, nach welchem Modus die ausgeführten Vernickelungen von Gegenständen zu berechnen sind, geben Veranlassung hierüber folgendes zu bemerken. Wenn immer die gleichen Artikel mit einer gleichen bestimmten Fläche zu vernickeln sind, so gestaltet sich die Berechnung ziemlich einfach. Aus der Stromstärke und der Zeitdauer der Vernickelung lässt sich das Gewicht des Nickelniederschlages leicht ermitteln, wenn man berücksichtigt, dass 1 Amper in einer Stunde theoretisch 1,1 g Nickel, unter Berücksichtigung der Stromausbeute ca. 1 g niederschlägt. Der Wert des ermittelten Gewichts ist auf Basis des Anodenpreises festzustellen und hieraus ist der Einheitspreis für das einzelne Stück zu berechnen. Es kommen nun hinzu die Löhne für das Schleifen, Polieren und Vernickeln, sowie der Betrag für den Kraftbedarf, der je nach den in Betrieb befindlichen Motoren auf Grund einer besonderen Kalkulation einzusetzen sein wird, ferner die zum Schleifen, Polieren, Entfetten u. s. w. gebrauchten Materialien und ein bestimmter Nutzen. In den meisten Fällen ist es aber in galvanischen Anstalten, in denen die verschiedensten Gegenstände zur Vernickelung kommen, gar nicht möglich, solche eingehende Berechnungen anzustellen, einmal, weil die Feststellung der Oberfläche der einzelnen Objekte schwierig oder zeitraubend ist, andernteils weil infolge des Wechsels der Warenflächen in den Bädern eine genaue Notierung der Stromstärke und Zeitdauer für die einzelnen Objekte recht umständlich sein würde.

Es hat sich in der Praxis gezeigt, dass man auf eine einfache Weise zum Ziele kommt, wenn man die an den Schleifer und Polierer gezahlten Löhne zu Grunde legt und diese durchschnittlich mit 4 multipliziert, um den Verkaufspreis der gelieferten Arbeit zu erhalten. Der so ermittelte Verkaufswert schliesst alle Unkosten und einen leidlichen Nutzen ein. Bei besonders komplizierten Objekten, wo Nachhilfe mit der Handanode erforderlich ist, wird man

etwas mehr berechnen können. Diese Art der Berechnung haben wir bei solider starker Vernickelung, als im grossen und ganzen bewährt gefunden; für eine leichte Vernickelung, ein Weissfärben im Nickelbade dürfte ein zu hoher Verkaufswert resultieren. Dass etwaige Reparaturen an den zur Vernickelung eingelieferten Gegenständen besonders zu berechnen sind, sei besonders erwähnt.

Gelangen Gegenstände zur Vernickelung, welche schon geschliffen und poliert eingeliefert werden, so kann der angeführte Berechnungsmodus nicht Platz greifen, in solchen Fällen muss man sich berechnen, wieviel eine Charge eines Bades einbringen muss um die Unkosten zu decken und einen gewissen Nutzen zu lassen und wird darnach den ungefähren Verkaufswert der Vernickelungsarbeit ermitteln können.

Massenvernickelung kleiner und billiger Artikel. Diese geschieht dadurch, dass man sie, wenn dies tunlich ist, auf einen Kupferdraht reiht und zwischen je zwei Gegenstände eine grosse Glasperle auffädelt, um ein Zusammenkleben der Flächen im Bade zu verhindern. Da diese Artikel meistens nur so schwach vernickelt werden, dass man dies kaum anders als ein Weissfärben der Waren bezeichnen kann, genügt es, wenn man sie nur wenige Minuten bei kräftigem Strome im Bade lässt, und man tut gut, diese Warenbündel fleissig zu schütteln, um eine Lageveränderung der Objekte herbeizuführen, falls trotz der zwischen die einzelnen Gegenstände gereihten Perlen eine Berührung stattfinden sollte.

Handelt es sich um Massenvernickelung von ganz kleinen Artikeln oder solchen, die man nicht wohl aufreihen kann, wie Nieten, Nadeln u. s. w., so führt man sie in Sieben aus. Am Boden eines Steinzeugsiebes befestigt man einen Kupfer- oder Messingdraht, der mit der Warenstange verbunden wird und bringt die kleinen Gegenstände in nicht zu grosser Menge ins Sieb. Da die Nickelbäder meistens nicht so gut leiten, um die Waren im Siebe, welche immer gerüttelt werden müssen, ohne weiteres zu vernickeln, so tut man gut, eine mit der Anodenstange durch biegsamen Draht verbunde Anode mit der einen Hand in das Sieb zu halten, während die andere Hand das Sieb hält und die Waren durch Hin- und Herdrehen des Siebes schüttelt (Fig. 106); ferner ist es empfehlenswert, zur Vernickelung in Sieben die Nickelbäder heiss zu machen.

Wir haben uns meistens, statt der Steinzeugsiebe flacher Kästchen aus Messingdrahtgewebe bedient, an die zwei Kupferdrähte zum Anhängen der Kästen an die Warenstange angelötet

sind. Von den Lötstellen aus gehen einige Kupferdrähte auf den Boden des Kastens. Das Metallgewebe überzieht man mit Asphaltlack, um eine unnötige Nickelabscheidung auf den Kasten zu verhindern, ordnet unter dem Kästchen eine Anode in horizontaler Lage und 2—3 cm Abstand an, während man über die im Kasten befindlichen kleinen Artikel eine Handanode hält; es wurde hierbei eine schnellere und stärkere Vernickelung erreicht, besonders wenn die andere Hand mittels eines Glas- oder Holzstäbchens die Warenschicht fleissig umrührt.

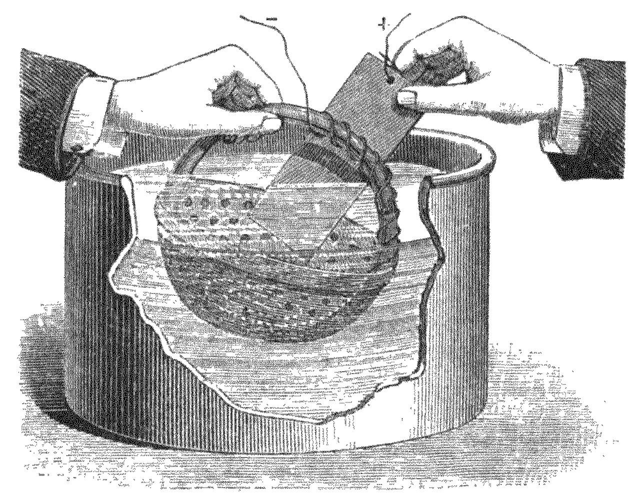


Fig. 106.

Von Warren ist eine Nickellösung und Kobaltlösung beschrieben worden, welche im einfachen Elemente zersetzt wird. Mit der Nickellösung, welche durch Lösen von 100 g Chlornickel in möglichst wenig Wasser und Vermischen mit einer konzentrierten Lösung von 500 g Seignettesalz bereitet wurde, hat der Verfasser keine befriedigenden Resultate erzielen können, wohl aber mit der entsprechenden Kobaltlösung und es scheint uns, dass sich das Verfahren recht gut zum Überziehen von Massenartikeln verwenden lässt. Das Nähere soll unter Verkobaltung beschrieben werden.

Es sind in den letzten Jahren eine grosse Anzahl Apparate zur Massengalvanisierung kleiner Gegenstände konstruiert und patentiert worden, bei welchen meistens die zu galvanisierenden Waren in rotierende, durchlöcherte Trommeln*) eingefüllt werden.

*) D. R. P. Nr. 32147, 61054.

Zum Teil sind die Trommeln aus nicht leitendem Material hergestellt, sodass die Waren die Stromleitung durch Kupfer- oder Metallstreifen erhalten, welche mit der Stromquelle auf verschiedene Weise in Kontakt gebracht, im Innern der Trommelwandungen aufgeschraubt sind. Bei anderen Apparaten, z. B. dem von Smith & Deakin*), gehen von der mit dem negativen Pole der Stromquelle in Kontakt befindlichen Welle um diese Welle drehbare Metalldorne bis in die Warenschicht der Trommel und bewirken die Rückleitung des Stromes. Da bei den genannten Apparaten die Anoden ausserhalb der Trommel angebracht sind, so ist zur Erzielung des Niederschlages eine sehr hohe Spannung erforderlich, ganz abgesehen davon, dass die in beständiger Bewegung befindlichen Waren zur Galvanisierung schon eine wesentlich höhere Spannung bedingen.

Bei einer anderen Klasse von Apparaten besteht die sechs- oder achtseitige Trommel**) aus demjenigen Metall, welches niedergeschlagen werden soll. Jede, eine Seite bildende Metallplatte ist von der nächsten Metallplatte isoliert und ein besonders konstruierter Kommutator ermöglicht, diejenigen Platten, die bei der Drehung der Trommel den jeweilig tiefsten Lagepunkt einnehmen und auf denen demgemäss die Waren zur Zeit rollen, mit dem negativen Pole der Stromquelle in Kontakt zu bringen, während den übrigen eine höhere Stellung einnehmenden Platten der positive Strom zugeführt wird, diese also als Anoden wirken. Bei diesen Apparaten ist der hohe Widerstand durch Aussenanordnung der Anoden beseitigt, dagegen bildet der Kommutator mit den Schleifkontakten einen empfindlichen Teil dieser Konstruktion.

Bei den von Dr. G. Langbein & Co. gebauten rotierenden Apparaten zur Massenvernickelung ist der hohe Widerstand ebenfalls vermieden.

Eine durchlöcherte Trommel aus nicht leitendem Materiale ist auf einer Metallwelle aus dem gleichen Materiale, welches niedergeschlagen werden soll, befestigt und dreht sich mit der Welle in Metallagern, denen der positive Strom zugeführt wird. In die Welle sind Kontaktdorne eingeschraubt, über welche die zu einem Zylinder gewalzte Anode gesteckt und durch Zurückschrauben der Kontaktdorne befestigt wird, sodass sich die Anode mit der Welle und der, die zu galvanisierenden Waren enthaltenden Trommel beständig

*) Engl. P. 5274.
**) D. R. P. 90772.

dreht. In die Innenseite der Trommel sind 2—3 Kupferstreifen eingelassen und aufgeschraubt, die mittels eines auf der einen äusseren Stirnseite befindlichen Schleifkontaktes mit dem negativen Pole verbunden sind und somit die Waren in Kontakt mit dem Strome bringen.

Bei einem anderen Apparate der genannten Firma, welcher dem gleichen Zwecke dient, ist die als Anode dienende Metallplatte an Hängern aus gleichem Metalle derart an der stromführenden Welle aufgehängt, dass sie nicht mit rotiert, sondern stets die tiefste Lage den Waren gegenüber einnimmt, welche Anordnung sich für gewisse Fälle vorteilhaft erwiesen hat.

Alle vorgenannten Apparate eignen sich gleich gut zur Galvanisierung, also auch zur Vernickelung, kleinerer Artikel, deren Anreihung an Drähte zu kostspielig und zeitraubend sein würde. Dagegen sind rotierende Apparate zur Massengalvanisierung sperriger Gegenstände, wie z. B. Stäben, Speichen von Fahrrädern, Ketten u. s. w. nicht mit Vorteil zu verwenden, weil sich diese Gegenstände durch die Umdrehung der Trommel derartig verwirren und verbiegen, dass ein unentwirrbarer Knäuel entsteht, dessen gleichmässige Galvanisierung eine Unmöglichkeit ist, ganz abgesehen davon, dass bei Anordnung der Anoden im Inneren der Trommel sofort Kurzschluss entsteht.

Zur Massengalvanisierung solcher sperriger Gegenstände haben sich Dr. G. Langbein & Co. einen Schaukelapparat*) patentieren lassen, der die aufgeführten Übelstände nicht zeigt, sondern seit längerer Zeit in vielen Anstalten tadellos funktioniert. Bei diesem Apparate Fig. 106 führt eine aus nicht leitendem Material hergestellte Halbtrommel, von sechs-, achteckigen oder runden Querschnitte, in der sich die Waren befinden und mit dem negativen Pole in Kontakt gebracht sind, um eine feststehend angeordnete Anode schaukelartige Bewegungen aus, welche die Gegenstände, sagen wir z. B. Speichen, von einer Seite zur anderen hin- und dann wieder zurückrollen lassen. Hierdurch wird ein Durcheinanderwerfen der Speichen, wie es bei der rotierenden geschlossenen Trommel immer eintritt, vermieden, während infolge der beständig rollenden Bewegung ein ganz gleichmässiger Niederschlag auf allen Teilen der Waren ermöglicht wird und die Waren mit schönem Glanz aus dem Apparate kommen.

*) D. R. P. 97944.

Es war Sache der Erfahrung, die nur durch vielfache Versuche zu gewinnen war, welche Form und Dimension der Schaukel das beste Resultat gewährleistete und zwar müssen ganz bestimmte Normen eingehalten werden, wenn Misserfolge vermieden werden sollen.

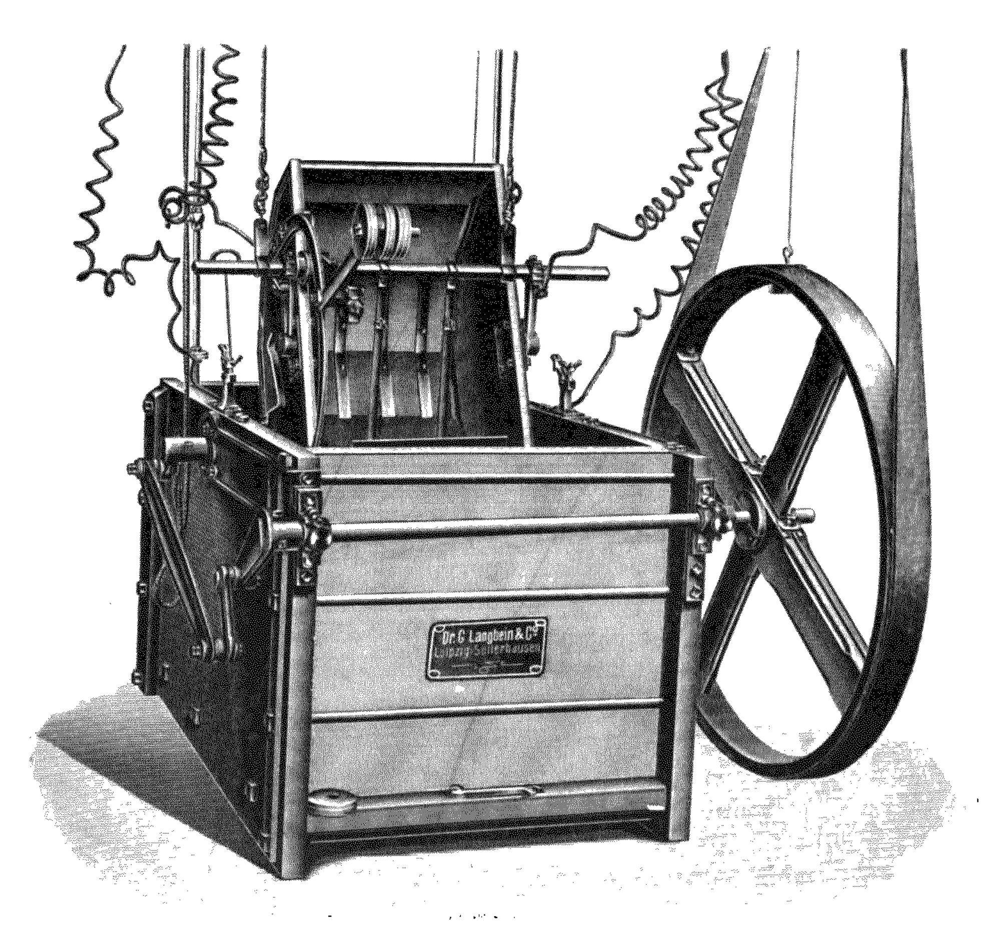


Fig. 107.

Es würde zu weit führen, hier an dieser Stelle auf Details einzugehen, erwähnt sei nur, dass sich der Schaukelapparat wegen seiner einfachen Handhabung auch gleich gut zur Verzinkung von Massenartikeln, wie Schrauben, Nägel, Nieten und anderem Kleineisenzeug eignet, ebenso zur Vermessingung, Verkupferung etc.

Die Zinkblechvernickelung. Die Entwickelung dieses wichtigen Industriezweiges wird es gerechtfertigt erscheinen lassen, wenn wir demselben einen besonderen Abschnitt widmen, um so mehr als das vernickelte Zinkblech, kurzweg auch Nickelzinkblech genannt, ein Bedarfsartikel der Metallwarenfabriken geworden ist, aus dem eine Menge Galanterieartikel gestantzt, gedrückt oder sonstwie gearbeitet werden und der nicht so bald aus der Metallindustrie wieder verschwinden dürfte.

Mit der Zinkblechvernickelung ist viel Geheimniskrämerei getrieben worden, dadurch entschuldbar, dass die Fabrikanten, welche sich diesem Fabrikationszweige widmeten, ihre Erfahrungen durch Opfer an Zeit und Geld sammeln mussten, und wohl kein anderer Zweig der galvanischen Praxis hat soviel Lehrgeld gekostet und so viele Industrielle zur Aufgabe ihres Vorhabens gezwungen, wie gerade dieser.

Und doch stellt die Zinkblechvernickelung an die Intelligenz der Ausführenden keine grösseren Ansprüche, als irgend ein anderer galvanischer Prozess, sondern erfordert ebenso wie diese nur eine genaue Erwägung der Verhältnisse zwischen dem elektrischen Verhalten des Zinks zum Nickel, folglich Kenntnis der Stärke des Gegenstroms, Kenntnis des chemischen Verhaltens des Zinks zu den Nickellösungen, die Zink mit Leichtigkeit aufzulösen vermögen, Abschätzung der richtigen Stromstärke für eine bestimmte Zinkfläche und hiermit zusammenhängend Abschätzung der richtigen Anodenfläche, sowie geeignete Zusammensetzung und Behandlung der Nickelbäder. Wird aber diesen Verhältnissen Rechnung getragen, so vollzieht sich die Zinkblechvernickelung ebenso sicher und tadellos, als wenn andere Metalle vernickelt werden, und man kann die Vorschläge, erst in einem Nickelbade mit starkem Strome zu decken und in einem zweiten Bade mit schwächerem Strome fertig zu nickeln, ruhig ad acta legen, von dem nicht ernst zu nehmenden Vorschlage, Zink vor dem Vernickeln erst zu amalgamieren, gar nicht zu reden.

Wir wollen im folgenden die Bedingungen, welche erfüllt werden müssen, und die Ausführung der Zinkblechvernickelung mit der Vorpolitur und Nachpolitur der Bleche ausführlich beschreiben und garantieren auf Grund der Erfahrungen mit unserer eigenen Anlage sowie mit den vielen vom Verfasser gelieferten Einrichtungen für das Gelingen.

Das Vorpolieren oder Schleifen geschieht ausnahmslos auf breiten Tuchscheiben (Schwabbel), die aus einzelnen Tuchlappen ge-

bildet werden. Die Polierspindeln laufen entweder mit ihren Spitzen in verstellbaren Holzlagern, die in einem hängenden gusseisernen Gehäuse, event. in Lagerarmen von der Form der Konsollager durch Stellschraube und Sicherheitskeile festgehalten werden, oder sie sind festgelagerte, wie es die Fig. 95 Seite 191 zeigt. Wir geben der letzteren Konstruktion unbedingt den Vorzug, weil eine Verletzung der Polierer durch das Herausspringen der Spindel, wie dies bei Maschinen der erstgenannten Art verschiedentlich passiert ist, nicht vorkommen kann.

Die Schwabbel haben durchschnittlich, wenn neu, einen Durchmesser von 35—45 cm und eine Breite von 25—35 cm. Die Hauptsache bei Herstellung dieser Polierscheiben ist die gleichmässige Schwere aller Seiten, die den ruhigen Gang bedingt und mühelos die gute Politur ermöglicht, während nichtausbalancierte Schwabbel unruhig laufen, hüpfen, und im Blech feine Risschen erzeugen.

Die Herstellung ist folgende:

Ein viereckiger Lappen aus Tuch wird vierfach zusammengelegt und die geschlossene Spitze mit einer Scheere weggeschnitten, sodass beim Auseinanderfalten des Lappens das durch den Schnitt erzeugte Loch sich genau in der Mitte der Tuchscheibe befindet; je nach dem Durchmesser der Spindel schneidet man mehr oder weniger weg, jedenfalls soviel, dass sich die einzelnen Lappen bequem auf die Spindel stecken lassen. Die Spindel, welche mit Riemscheiben und mit einem Bunde, gegen den sich die Lappen legen, sowie mit Mutter- und Schraubengewinde zum Festschrauben der Tuchlappen versehen ist, spannt man in einen Schraubstock in vertikaler Richtung ein oder gibt ihr diese auf andere beliebige Weise und schiebt nun die einzelnen Tuchscheiben derart auf die Spindel, dass die nächst aufgeschobene Scheibe zur vorhergenden ungefähr einen Winkel von 30° bildet (Fig. 108) und fährt so fort, bis der Schwabbel die gewünschte Breite erreicht hat. Nun legt man eine kleine, aber starke, eiserne Vorlegescheibe auf die Tuchscheiben und presst durch Anziehen der Schraubenmutter die einzelnen Lappen so fest als nur möglich zusammen.

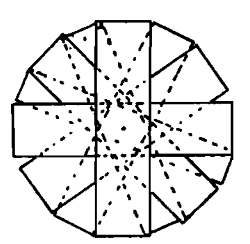


Fig. 108.

Ist dies geschehen, bringt man die Spindel in die Lager, legt den Treibriemen auf und lässt den Schwabbel an einem starken und scharfen Messer ablaufen, um hervorstehende Ecken des Schwabbels abzurunden.

Die Tourenzahl der Schwabbel für Zinkblechpolitur variiert, je nachdem ob fein gewalzte oder rauhere Bleche geschliffen werden sollen, von 2200—2500 in der Minute.

Behufs Ausführung des Vorpolierens legt der Schleifer das Blech auf eine ganz glatt gehobelte Unterlage aus hartem Holze, die mit Eisenblech glatt überzogen ist und deren Grösse meistens 100×50 cm beträgt, fasst die beiden Ecken der Unterlage nebst daraufliegendem Blech, die seinem Körper zunächst sind, mit beiden Händen an und übt mit dem Ballen der Hand den nötigen Druck zum Festhalten des Blechs auf der Unterlage aus. Die untere, vom Körper entfernte Hälfte der Unterlage ruht auf den Knien des Schleifers und mit diesen drückt er das Blech an die Polierscheibe, während die Knie gleichzeitig eine beständige Bewegung von rechts nach links und dann wieder von links nach rechts und so fort in nicht zu langsamen Tempo machen. Vor Beginn des Schleifens einer Tafel Blech trägt man mittels Pinsels einen ca. 5 cm breiten Strich Stearinöl in der Mitte des Blechs und zwar in der ganzen Richtung der Sehlinie des Schleifers auf, hält dann ein grosses Stück Wiener Kalk an den Schwabbel, sodass letzterer sich mit Kalk imprägniert, und beginnt das Schleifen der unteren Hälfte. Sind nun nach der oben angegebenen Methode $^{3}/_{5}$ des Blechs von der unteren Kante an nach dem Schleifer zu glanzgeschliffen, dreht man das Blech um, sodass die noch nicht polierte Hälfte nach unten zu liegen kommt und poliert nun auch diese, betrachtet dann das Blech genau, ob noch schlierige oder matte Stellen vorhanden sind, und wenn dies der Fall ist, poliert man dieselben nochmals über, nachdem sie wiederum mit etwas Stearinöl befeuchtet, und die Polierscheibe nochmals mit Wiener Kalk imprägniert ist.

Wenn nun der Schliff genügend sauber ist, schreitet der Schleifer zum sogenannten Abglänzen. Es bezweckt dies die Entfernung des Öls und des schmierigen Polierschmutzes und wird dadurch erreicht, dass der Schleifer die Polierscheibe wieder mit genügend Wiener Kalk versieht und nun die Bleche nochmals trocken nachpoliert; er muss hierbei soviel Kalk verwenden, dass die Bleche nach dem Abglänzen keine Schmutz- und Öllinien mehr zeigen.

Selbsttätige Blechpoliermaschinen sind von Dr. Sackur, F. Räuber, ferner von Eliachoff, Neumann u. A. konstruiert worden, welche recht gute Politur liefern, aber teils den Nachteil haben, dass die dünnen Blechnummern, auf solchen Maschinen poliert, leicht faltig werden oder sich auf die Polierwalze aufrollen,

teils dass die Bleche von der Polierwalze mit grosser Gewalt herausgeworfen werden, wenn man dies nicht dadurch verhindert, dass man über einen Teil des Bleches ein zweites Blech legt und dieses mit unter die Walze transportieren lässt. Hierdurch entsteht aber der Nachteil, dass einmal der abgedeckte Teil des ersten Bleches nicht poliert wird und nun seinerseits nochmals unter die Polierwalze, d. i. ein der Breite des Bleches entsprechend breit gewählter Schwabbel gelangen muss, anderseits aber die Stelle, an der die Kante des zweiten Bleches auf das andere gelagert ist, eine durch das Durchdrücken entstehende Marke zeigt, was meist nicht erwünscht ist.

Die nach dem Patente von Hille u. Müller*) konstruierte Blechpoliermaschine vermeidet die genannten Übelstände durch Anordnung schräg stehender Polierwalzen; bezüglich der Details sei auf die Patentschrift verwiesen. Koffler**) lässt zwei Polierwalzen sich in entgegengesetzter Richtung bewegen, gegen welche die Bleche durch einen pendelnden Tisch derart angedrückt werden, dass abwechselnd der eine, dann der andere Teil des Tisches der entsprechenden Polierwalze genähert wird.

Dr. G. Langbein & Co. und Elektrogravüre G. m. b. H. vermeiden bei ihren zum Patente angemeldeten Konstruktionen die Übelstände des Herausschleuderns und des Zerknitterns der Bleche entweder dadurch, dass ungefähr zwei Dritteile der Blechlängen (bis zu 2 m) mittels einer breiten Polierwalze poliert werden, während das letzte Dritteil durch eine schmälere, von einer nach der anderen Seite des Bleches und zurück schnell laufenden Walze poliert werden, deren Umdrehungsrichtung derjenigen der ersten Polierwalze entgegengesetzt ist.

Bei einer zweiten Konstruktion von selbsttätigen Blechpoliermaschinen pendeln 2 um einen gemeinschaftlichen Drehpunkt angeordnete Polierwalzen, die sich in entgegengesetzter Richtung drehen, derart, dass immer nur eine Walze das auf einem feststehend angeordneten Poliertische mittels Transportwalzen bewegte Blech poliert. Weitere Details mögen in den betreffenden Patentanmeldungen eingesehen werden.

Das **Entfetten** der Zinkbleche geschieht am besten in zwei Operationen, erst trocken, dann nass. Zur trocknen Entfettung

*) D. R. P. 49736.
**) D. R. P. 89648.

bedient man sich eines ganz weichen Tuchlappens (am besten wolligen Überziehertuches), taucht dieses in ganz staubfein pulverisierten und durch ein Haarsieb geschlagenen Wiener Kalk und überfährt damit die Bleche in einer zum Polierstrich rechtwinkligen Richtung unter Anwendung eines ganz gelinden Druckes. Ist dies erfolgt, so werden die Bleche nass entfettet, dadurch, dass man diesmal einen nassen, weichen Tuchlappen oder weichen, sandfreien Schwamm in einen Brei aus feinst pulverisiertem Wiener Kalk, Schlämmkreide und Wasser taucht und die Bleche mit Sorgfalt überwischt, damit keine Stelle ungetroffen bleibe. Nun spült man das Blech unter einem kräftigen Wasserstrahle, am besten unter einer Brause ab, sorgt dafür, dass aller Kalk entfernt wird, wozu man nötigenfalls noch die Bleche mit einem nassen, weichen Tuchlappen übergeht, und beobachtet, ob sich alle Teile des Bleches gleichmässig benetzt zeigen. Ist dies der Fall, so war die Entfettung vollständig, andernfalls muss nochmals mit Kalk entfettet werden.

Man legt nun zwei Bleche mit ihren nicht polierten Seiten (für einseitige Vernickelung) zusammen, befestigt sie an den zwei oberen Ecken mit Klemmschrauben, den sogen. Blechklemmen, an welche ein 20 mm breiter Kupferstreifen zum Aufhängen der Bleche an die Warenstangen angelötet ist und schreitet sofort zum Galvanisieren, ohne die Bleche länger als durch die beschriebenen Manipulationen nötig, an der Luft liegen zu lassen. Es muss ganz besonders noch darauf geachtet werden, dass kein Kalk auf den Blechen zurückbleibt und eintrocknet, da dies Flecken hervorruft.

Bei Blechen von 50×50 cm genügen die angegebenen 2 Klemmen zum Anhängen der Bleche an die Leitungsstangen, bei Blechen von 100 cm Länge nimmt man gewöhnlich 3 Klemmen, bei Blechlängen von 150 cm 5 und bei Längen von 200 cm 6 Klemmen, bez. soviele, dass der zur Vernickelung erforderliche Strom genügenden Querschnitt vorfindet.

Wenngleich einige wenige Fabrikanten die entfetteten Zinkbleche direkt, also ohne vorherige Verkupferung oder Vermessingung, vernickeln und diese direkte Vernickelung als etwas besonders Vorteilhaftes bezeichnen, so haben wir uns von diesen Vorteilen nicht überzeugen können. Es ist durchaus kein Kunststück, Zinkbleche direkt zu vernickeln, und wer dies tun will, bediene sich eines Bades aus schwefelsaurem Nickeloxydul, zitronensaurem Kali ohne oder mit mehr oder weniger Zusatz von Salmiaksalz, je nach der zu vernickelnden Warenfläche und der Stärke des zur Verfügung

stehenden Stromes. Wir haben stets gefunden, dass die direkt vernickelten Zinkbleche einen mageren Ton hatten und nicht den warmen, vollen Ton der nach vorheriger Verkupferung oder Vermessingung vernickelten Bleche; ausserdem erfordert die direkte Zinkblechvernickelung bedeutend kräftigeren Strom, sodass sie nach unserem Dafürhalten nicht einmal ökonomischer in den Erzeugungskosten ist.

Für den Vernickelungsprozess selbst ist es an und für sich gleichgiltig, ob die Bleche vorher verkupfert oder ob sie vermessingt werden; doch sind für die Wahl, ob Kupfer oder Messing, einige Erscheinungen massgebend, die wir nicht unerwähnt lassen dürfen. Die Vernickelung von Blechen, die vorher vermessingt waren, zeigt bei sonst gleicher Behandlung entschieden einen weisseren Ton als die der verkupferten Zinktafeln, und man würde wohl ausschliesslich und allgemein der Vermessingung den Vorzug geben, wenn nicht gerade dieser Prozess, resp. die richtige Behandlung des Bades, grosse Sorgfalt erheischte. Es blättert nämlich der Nickelniederschlag von vermessingtem Blech, gewöhnlich schon im Nickelbade selbst, leicht ab, eine Erscheinung, die bei verkupfertem Zinkblech gar nicht oder nur selten, und dann meistens als Folge ungenügender Entfettung, zu grossen Cyankaliumüberschusses des Kupferbades oder sonstiger Manipulationsfehler, beobachtet wird.

Das Abblättern des Nickels bei vermessingten Blechen lässt sich vermeiden, wenn man einmal einen zu grossen Überschuss von Cyankalium im Messingbade vermeidet, und zweitens den Strom derart reguliert, dass sich kein blassgelbes oder gar grünliches Messing ausscheidet. Da das Vernickeln mit starkem Strome nur wenige Minuten erfordert, um einen polierfähigen, genügend starken Niederschlag zu erzielen, so will man gewöhnlich in derselben Zeit auch die Bleche vermessingt haben, damit der Betrieb flott und kontinuierlich von statten gehe. Man ist dann gezwungen, einen sehr kräftigen Strom ins Messingbad zu leiten, und dieser bewirkt, dass sich der Niederschlag mit höherem Zinkgehalt und dementsprechend hellerer Farbe, aber auch von gröberer, wenig haftender Struktur bildet, und hierin liegt allein der Grund, warum sich der Nickelniederschlag, gewöhnlich samt dem Messingniederschlag, ablöst. Um dies zu verhüten, muss man das Vermessingen mit der richtigen Stromdichte vornehmen, damit sich der Niederschlag gleichmässig, recht fest haftend und nicht porös abscheide, und man erkennt dies daran, dass die Farbe der Vermessingung eine mehr dem

Rotguss ähnliche, keinesfalls aber hellgelbe oder grünliche ist. Wenn man aber durch Verhältnisse gezwungen ist, rasch zu vermessingen, so muss der Kupfergehalt des Messingbades derart erhöht werden, dass auch ein kräftiger Strom einen Niederschlag von der angegebenen Stärke erzeugt, und es muss ein irgend grösserer Überschuss von Cyankalium ängstlich vermieden werden.

Wie ersichtlich, erfordert das Vermessingen eine grosse Aufmerksamkeit, der man sich beim Verkupfern entschlagen kann, und deshalb bevorzugt man das Verkupfern der Zinkbleche vor der Vernickelung.

Zum Verkupfern dient eins der unter „Verkupferung" später angegebenen Kupferbäder nach Formel III bis VII, dem man für diesen besonderen Zweck noch etwas mehr Kupfersalz zusetzen, oder aber den Cyankaliumzusatz verringern muss. Es darf keinesfalls ein irgendwie bedeutender Überschuss von Cyankalium vorhanden sein, sondern nur eben soviel, dass das Bad seine gelbe Farbe behält und ein Übergehen in eine bläuliche Färbung verhindert wird. Die Bleche bleiben nicht länger in diesem Bade, als bis sie sich gleichmässig mit einer schönen roten Kupferschicht überzogen haben, und dürfen keinesfalls so lange im Bade verweilen, dass die Verkupferung matt oder gar missfarbig wird; sondern die Bleche müssen mit ihrem vollen Glanze oder wenigstens Halbglanze aus dem Bade kommen.

Man spült sie nun in einem besonderen grösseren Wasserbehälter, dessen Inhalt öfters zu erneuern ist, gut ab, und trägt Sorge, dass auch zwischen den zusammenliegenden Rückseiten das anhaftende Kupferbad, welches bald das Nickelbad verderben würde, durch Wasser entfernt wird; hierauf bringt man die Bleche schleunig ins Nickelbad und zwar hängt man zwei, drei oder vier Plattenpaare möglichst zu gleicher Zeit ein, damit sich einzelne nicht stärker vernickeln als andere, und entfernt sie ebenfalls gleichzeitig aus dem Bade. Beim Einhängen ist strengstens darauf zu achten, dass die Bleche möglichst schnell mit der stromführenden Warenstange in Berührung kommen, eine Vernachlässigung dieser Regel erzeugt schwärzliche Streifen und Flecke.

Die zur Zinkblechvernickelung gebräuchlichen Wannen für die Nickelbäder haben meistens eine lichte Länge von 2,2 m, 0,4 m Breite und 0,65 bis 0,7 m Höhe, in denen man also Bleche bis zu 2 m Länge und 0,5 m Breite bequem vernickeln kann.

Bei Benutzung des Zinkblech-Vernickelungsbades *Z* von Dr. G. Langbein & Co. sind pro qm 75—80 Amper und 5 Volt erforderlich, um in ca. 4 Minuten einen kräftigen, gut polierbaren Niederschlag zu erzeugen. Lässt die Leitungsfähigkeit des Bades nach, was aber meistens erst nach längerer Zeit der Fall ist, so steigt die Badspannung auf 7 Volt und es ist dann der Zusatz von einem geeigneten Leitungssalze, z. B. Chlorammonium, angezeigt.

Verwendet man ein Nickelbad nach Formel VIII (Seite 238) zur Vernickelung von Zinkblechen, so ist die geeignetste Badspannung 3,5 Volt und 1 Amper Stromdichte pro qdcm, um in 3 Minuten einen kräftigen Niederschlag zu erhalten; auch dieses Bad fordert nach längerer Betriebsdauer eine stärkere Spannung.

Wenn man mit schwer leitenden Bädern, z. B. einer einfachen Lösung von schwefelsaurem Nickeloxydulammon ohne Zusatz von Leitungssalzen, oder mit borsäurehaltigen Bädern Zink vernickelt, so muss man auf den qdcm 1,2 bis 1,5 Amper bei 7 Volt rechnen, wenn die Vernickelung der Bleche in gleicher Zeit beendet sein soll.

Zur Zinkblechvernickelung werden meistens nur gewalzte Anoden verwendet, ausgenommen, wenn in Bädern mit Borsäurezusatz gearbeitet wird. Die Anodenfläche muss mindestens der Zinkfläche gleich sein, der Abstand der Anoden von den Blechen beträgt 8 bis 10 cm, und wenn die Stromspannung etwas knapp ist, kann man die Anoden bis zu 6 cm nähern. Die Nickelanoden müssen von Zeit zu Zeit aus dem Bade genommen und mit Kratzbürsten und Sand blank gescheuert werden; im übrigen gelten alle bei Nickelanoden weiter oben angegebenen Vorschriften.

Die zur Zinkblechvernickelung dienenden Bäder werden infolge des verwendeten starken Stromes bald alkalisch, bläuen also dann rotes Lackmuspapier; es kennzeichnet sich die Alkalität auch im Betriebe dadurch, dass das Bad trübe, die Vernickelung aber nicht rein weiss wird, und das Bad muss dann mit einer Lösung von Zitronensäure oder verdünnter Schwefelsäure wieder neutral gemacht werden. Wenn die berüchtigten schwarzen Streifen oder Flecken auftreten, so liegt der Grund entweder in zu schwachem Strome an und für sich, oder in der Schwächung des Stromes durch übermässig grossen Leitungswiderstand des Nickelbades, eventuell durch ungenügende metallische Oberfläche der Nickelanoden, sei es, dass diese zu gering, oder durch Beschlagen nicht hinreichend metallisch ist, oder aber in der übergrossen Alkalität

des Bades, oder in ungenügendem Kontakte der Haken mit den stromführenden Leitungsstangen; die Auffindung und Beseitigung des Grundes ist also nicht schwer.

Von Zeit zu Zeit ist der Metallgehalt des Bades durch Zusatz von Nickelsalz zu verstärken, das Bad auch in gewissen Pausen zu filtrieren und, wenn die Leitungsfähigkeit nachlässt, durch Zugabe von Leitungssalz diese zu erhöhen.

Sind die Bleche genügend stark vernickelt, so lässt man sie abtropfen, taucht sie in heisses Wasser, entfernt die Klemmen und trocknet durch sanftes Abreiben mit feinen sandfreien Sägespänen, die zur Trennung von Holzstückchen durch ein feines Sieb geschlagen sind. Bei allen Manipulationen mit den Blechen legt man die Rückseiten zusammen, während zwischen die polierten, resp. vernickelten Seiten ein Stück weiches Papier von der Grösse des Blechformates gelegt wird.

Es folgt nun die Hochglanzpolitur, die wiederum durch Andrücken der vernickelten Bleche auf glatten Unterlagen gegen die rotierenden Schwabbel ausgeführt wird. Man befeuchtet hierbei die Bleche nur sehr mässig mit Stearinöl, gibt auch nicht zu viel Wiener Kalk auf die Scheiben und poliert erst das Blech in einer Richtung, sodann in einer zur ersteren im rechten Winkel stehenden Richtung. Wenn nun alle beschriebenen Operationen sachgemäss ausgeführt wurden, so muss das fertige Blech, das man nach dem Hochglanzpolieren noch mit einem weichen Tuchlappen und feinstem Wiener Kalkpulver reinigt, eine rein weisse, hochglänzende, riss- und fleckenlose Vernickelung zeigen, und es muss sich mehrmals scharf umbiegen und wieder gerade richten lassen, ohne dass die Nickelschicht bricht oder abblättert.

Die **Weissblech-Vernickelung** erfordert ebenfalls eine Vorverkupferung, wenn auf Eleganz und grosse Haltbarkeit des Nickelniederschlages Wert gelegt wird; den Niederschlag selbst bewirkt man mit weniger kräftigem Strome als für Zinkbleche üblich, und bedient sich eines Nickelbades mit etwas grösserem Widerstande, als für Zinkblechvernickelung angewendet wird. Die Entfettung geschieht wie im vorigen Abschnitte beschrieben.

Es ist empfehlenswert zum Vorpolieren der Weissbleche eine kalk- und fettfreie Polierkomposition zu verwenden, da mit Wiener Kalk und Öl keine gute Politur auf Zinn zu erzielen ist; wir empfehlen hierfür die eigens für diese Zwecke erzeugte Polierkomposition *WZ* von Dr. G. Langbein & Co. Das Polieren der

vernickelten Weissbleche kann mit Wiener Kalk und Stearinöl oder mit der Komposition *WI*[a] oder *WS* erfolgen.

Es ist der merkwürdigen Erscheinung zu gedenken, dass frisch vernickelte Weissbleche jede Art der Bearbeitung, wie Stanzen, Bördeln, Drücken u. s. w. aushalten; aber wenn sie einige Monate gelagert haben, tritt bei solcher Bearbeitung häufig ein Abblättern der Nickelschicht ein.

Die Behandlung der **Kupfer- und Messingbleche** unterscheidet sich von derjenigen der Zinkbleche dadurch, dass bei rauhen Blechen erst ein Bürsten mit Schmirgel und hierauf die Politur mit dem Schwabbel stattfindet; nach der Entfettung mit Ätzlauge, bez. mit Kalkbrei dekapiert man die Bleche durch Überbürsten mit einer Lösung von 1 T. Cyankalium in 20 T. Wasser, spült gut und schnell mit Wasser ab und bringt die Bleche ins Bad. Die Stromdichte darf nicht höher als 0,4 Amper sein, um ein Abblättern zu verhüten.

Die **Eisen- und Stahlblech-Vernickelung.** Aus vernickelten Stahlblechen werden ebenfalls eine grosse Menge Galanteriewaren erzeugt.

Man verwende hierzu nur beste Bleche, die nach dem Walzen durch Beizen von allem Zunder und Glühspan befreit, dann nochmals feingewalzt und schliesslich dekapiert worden sind. Wenn es sich nicht um höchste Politur der vernickelten Bleche handelt, so genügt es, diese vor dem Vernickeln mittels einer grossen und breiten Fiberbürste (Seite 188) und Schmirgel No. 00 zu bürsten; in den meisten Fällen verlangt man aber hochfeine Politur, und zur Erreichung derselben müssen die Bleche erst geschliffen werden.

Man bedient sich zum Feinschleifen solcher dekapierter Bleche breiter massiver Holzwalzen, welche abgedreht und direkt mit Schmirgel beleimt werden. Der Durchmesser dieser Scheiben ist 25—30 cm, ihre Breite je nach dem Formate der Bleche 30—50 und mehr Centimeter. Die Scheiben werden zum ersten Schliff mit Schmirgel No. 100—120, je nach dem Zustande der Bleche, beleimt, andere, zum Feinschleifen dienende Scheiben mit No. 00. Dem Schleifen folgt ein Bürsten, wie dies bereits Seite 188 beschrieben ist.

Nach beendeter Herstellung einer genügend glatten Fläche sind die Eisenbleche sofort mit einem Lappen, der mit Petroleum befeuchtet ist, abzureiben, oder wenn man dies vorzieht, mit einem Lappen und fein gepulvertem Wiener Kalk zu reinigen, worauf die nasse Entfettung in ähnlicher Weise wie bei den Zinkblechen

(Seite 277) erfolgt. Hierbei darf aber das Entfettungsmaterial nicht gespart werden, besonders dann nicht, wenn die Eisenbleche direkt, ohne vorherige Verkupferung, vernickelt werden, wie dies durchaus ratsam ist. Nach dem sorgfältigen Abspülen des Kalkbreies bringt man die Bleche ohne Zeitverlust ins Nickelbad.

Als Nickelbad ist unbedingt ein chloridfreies Bad zu verwenden, wenn man vor einem Rosten der Bleche sich schützen will (siehe S. 227). Die Stromdichte betrage 0,4 Amper, bei welcher die Bleche in $^3/_4$ Stunde einen genügend kräftigen Niederschlag erhalten.

Es empfiehlt sich nicht, einen starken Niederschlag in kürzerer Zeit herstellen zu wollen, weil in diesem Falle der Niederschlag nicht dicht werden würde, und die Dichte desselben wegen grösserer Rostsicherheit ein Haupterfordernis für vernickelte Eisenbleche ist, welche für manche Zwecke als Ersatz für die geschweissten Nickelbleche dienen sollen.

Nach der Vernickelung spült man die Bleche mit reinem Wasser ab, taucht sie in heisses Wasser und trocknet durch Abreiben mit erwärmten Sägespänen. Wir empfehlen nach dieser Operation die Bleche 3—4 Stunden in einem auf 80—100° erhitzten Trockenofen gründlich auszutrocknen, um dadurch etwaige Feuchtigkeit aus Poren, die sich ausnahmslos im Bleche finden, auszutreiben und dann erst die Bleche mit Wiener Kalk und Stearinöl oder mit Rouge auf Hochglanz zu polieren.

Die **Vernickelung von Drähten** aus Eisen, Kupfer- oder Messing wird fabrikmässig noch wenig ausgeführt, unseres Wissens nur für Drähte, die zu Klaviersaiten und zum Heften der Bücher mit der Drahtheftmaschine verwendet werden, für letzteren Zweck wird aber auch meistens verzinnter Eisendraht benutzt.

Einzelne, in bestimmte Längen geschnittene Drähte zu vernickeln, ist einfach genug nach den gegebenen allgemeinen Regeln auszuführen; dieser Weg kann aber nicht eingeschlagen werden, wenn es sich um lange Drähte bis zu mehreren hundert Metern handelt, wie sie zu Ringen aufgewickelt in den Handeln kommen. Das Vernickeln der Ringe ist aber ebenso wenig ausführbar, da nur die oberen, den Anoden exponierten Windungen vernickeln, die darunter liegenden aber nicht oder nur schwach vernickeln würden. Es ist deshalb erforderlich, die Drähte vom Ringe abzuwickeln und sie behufs Ermöglichung eines kontinuierlichen Betriebes im langsamen Tempo durch die Entfettungs- und Dekapierbäder, sowie durch das Nickelbad und das Heisswasserreservoir laufen zu lassen, wie es in

der Fig. 110 im Grundriss, Fig. 109 im Durchschnitt schematisch skizziert ist (siehe auch „Verzinkung“).

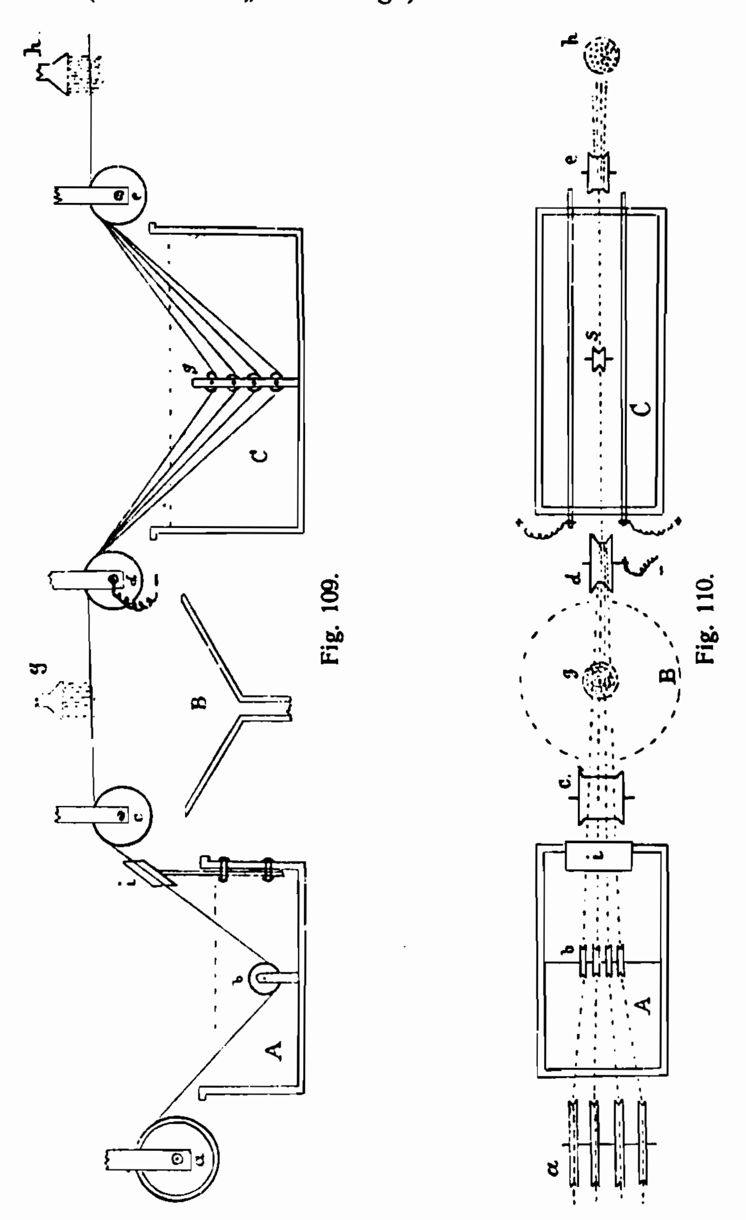


Fig. 109.

Fig. 110.

Die Bewegung, resp. Abwickelung des Drahtes wird durch eine sich langsam drehende Welle, auf die sich die vernickelten

Drähte gleichzeitig wieder zu Ringen aufwinden, besorgt, die in der Skizze ebenso wie die Welle, von der sich die Ringe abwickeln, weggelassen worden ist. In Fig. 109 laufen vier Drähte über die auf gemeinsamer Welle montierten vier Rollen *a* nach den am Boden der Kalkbreiwanne *A* befindlichen Rollen *b*, wobei sie in Berührung mit dem dickflüssigen Kalkbrei der Wanne *A* entfettet werden; von den Rollen *b* laufen die Drähte durch die mit Filz gefütterten Holzbacken *i*, welche den Überschuss des anhaftenden Kalkbreis zurückhalten und wieder in die Wanne *A* zurückfallen lassen, über die Rolle *c* nach Rolle *d*, zwischen welchen sich die Brause *g* befindet, die mit kräftigen Strahle den anhaftenden Kalkbrei wegspült. Die Rolle *d*, wie die Achse derselben, bestehen aus Messing und ist letztere mit dem negativen Pole der Batterie oder Dynamomaschine verbunden. Von der Rolle *d* laufen die Drähte über das Rollengestell *s* (Fig. 109) der die Nickellösung enthaltenden Wanne *C*, sodass sie der Einwirkung der in dieser Wanne zu beiden Seiten der Drähte angeordneten Anoden unterliegen. Die Drähte passieren dann die Rolle *e*, werden unter der Brause *h* gespült und laufen schliesslich durch ein Heiswasserreservoir und durch Sägespäne (beide Apparate sind nicht skizziert), um sodann auf der die Bewegung hervorbringenden Welle wieder zu Ringen aufgewunden zu werden. Falls hohe Politur der Vernickelung erforderlich, kann man die vernickelten Drähte durch Lederbacken mit Wiener Kalkpulver unter Pressung laufen lassen.

Vernickelung von Messerklingen, scharfen chirurgischen Instrumenten und dergl. Den meisten Galvaniseuren macht die Vernickelung scharf schneidender Instrumente grosse Sorgen; fast ohne Ausnahme werden die Schneiden und Spitzen entweder durch den Nickelniederschlag, oder beim Polieren verdorben. Und doch lassen sich alle derartigen Instrumente bequem in der Weise vernickeln, dass die Schneiden nachher so gut brauchbar sind als vorher. Man beachte folgendes:

Werden die Instrumente neu und ungebraucht zum Vernickeln übergeben, so bedürfen sie keiner besonderen Vorarbeit, sie können sogleich entfettet und in das Bad gebracht werden. Anders ist es aber, wenn die Instrumente schon gebraucht und durch schlechte Behandlung teilweise oder ganz mit Rost überzogen sind. Sie müssen nach chemischer oder mechanischer Entfernung des Rostes erst geschliffen werden. Die Schleifstriche, welche vom Stein oder der Schmirgelscheibe noch sichtbar sind, werden mit der Rundbürste

hinweggenommen, damit die Vernickelung sich nachher als tadellose zeigen kann. Aber gerade beim Bürsten werden die vorher mühsam hergestellten Schneiden wieder stumpf, wenn man nicht ganz besondere Vorsichtsmassregeln beobachtet. Beispielsweise darf eine Messerklinge mit der Schneide nie an die Bürste kommen; man verhütet das, indem man die Klinge fest und flach auf eine weiche Unterlage von Filz oder Tuch drückt, sodass sich die Schneide etwas in die Unterlage versenkt, ohne jedoch einzuschneiden. Man hält dann die Schneide nach unten und bringt sie so mit der Unterlage an die umlaufende Bürste. Die Klingen lassen sich auf diese Weise sehr scharf bürsten, ohne das man befürchten müsste, dass die Schneiden verdorben werden.

Ganz auf dieselbe Art werden sie auch nach dem Vernickeln auf Hochglanz poliert.

Das Entfetten, das nach gewöhnlicher Weise mit Kalkbrei geschehen kann, darf auch nur auf einer weichen Unterlage genau wie das Polieren vorgenommen werden. Nach tüchtigem Abspülen mit reinem Wasser bringt man die einzelnen Stücke direkt in das möglichst neutrale Nickelbad ohne vorherige Verkupferung. Man deckt die Instrumente zuerst mit starkem Strom und arbeitet dann mit schwachem Strome weiter, sodass sich der Niederschlag langsam, aber mit grösster Gleichmässigkeit vollzieht. Durchaus gleichmässiger Strom ist dabei Haupterfordernis.

Beim Einhängen in das Bad beachte man ferner, dass nie eine Schneide oder Spitze den Anoden zugekehrt ist. Man arbeitet am besten in einem Bade, das nur auf einer Seite Anoden hat, oder stellt die positive Leitung auf der einen Seite ab und hängt die Klingen alle so ein, dass sie mit dem Rücken den Anoden zugekehrt sind. Will man aber aus irgend welchem Grunde die Instrumente zwischen zwei Anodenreihen hängen, so müssen sich die Schneiden alle nach oben, möglichst nahe dem Wasserspiegel des Bades befinden, nie aber tief und nach unten hängen.

Dieser Vorsichtsmassregeln kann man sich entschlagen, wenn man zur Vernickelung von solchen Gegenständen mit scharfen Schneiden das auf Seite 241 erwähnte, aus Nickelsulfat und zitronensaurem Natrium bestehende Bad verwendet. In diesem Bade brennen die Schneiden und Spitzen der Instrumente nicht so leicht an, wie in anderen Nickelbädern, das niedergeschlagene Nickel ist weich und zeigt keine Neigung zum Abblättern, wenn die Schneiden der Instrumente nach dem Vernickeln abgezogen werden.

Nach dem Vernickeln werden die Waren geglänzt, d. h. auf Hochglanz poliert, dürfen aber nur wie vorhin beschrieben mit weicher Unterlage, niemals frei mit der Hand, der Einwirkung einer Filzscheibe, besser eines Tuchschwabbels, ausgesetzt werden. Bei der

Vernickelung von Schlittschuhen empfiehlt es sich ebenfalls, diese in das Bad so einzuhängen, dass die Laufeisen nach oben zu hängen kommen und die Lauffläche mit dem Wasserspiegel des Bades abschneidet. Macht man nämlich den Niederschlag auf der Lauffläche zu stark, so blättert er leicht los, wenn er durch Sandkörnchen auf dem Eise verletzt wird.

Die **Vernickelung weicher Legierungen** aus Blei und Zinn mit oder ohne Zusatz von Antimon, wie solche zur Herstellung von Nippes, Syphonköpfen u. a. Verwendung finden, erfolgt derart, dass man solche Gegenstände, falls sie bereits Hochglanz besitzen, nur mit Schlämmkreide und wenig Wiener Kalk entfettet, dann mit Wasser abspült, leicht verkupfert oder besser vermessingt und sie in einem chloridhaltigen Bade gut vernickelt.

Bedürfen aber die Gegenstände einer Vorpolitur, so verwende man eine kalk- und fettfreie Poliermasse, wie bei „Weissblechvernickelung" Seite 283 angegeben wurde, wasche sie mit Benzin ab, tauche in heisses Wasser und entfette mit Schlämmkreide und Wiener Kalk, worauf zu vermessingen, zu vernickeln und auf Hochglanz zu polieren ist. Eine direkte Vernickelung ohne vorherige Vermessingung empfiehlt sich weniger, da leicht Ausschuss durch Abblättern entsteht.

Vernickelung von Druckplatten (Stereotypen, Clichés). Unsere Bemühungen, die Vernickelung solcher Druckplatten in Druckereien, welche grosse Auflagen drucken, einzuführen, sind vom besten Erfolge begleitet gewesen und es hat die Vernickelung die Verstählung in den typographischen Anstalten, die sich auf Vernickelung einrichteten, vielfach verdrängt. Der Vorzüge der Vernickelung gegenüber der Verstählung werden wir im Kapitel „Verstählung" Erwähnung tun, hier mögen nur die geeignete Zusammensetzung der Nickelbäder und die Manipulationen besprochen werden.

Das Nickelbad nach Formel I (Seite 232), besser noch das Bad nach Formel VII (Seite 237) sind die geeignetsten, wenn es sich um einfache Vernickelung handelt, denn in beiden Bädern scheidet sich das Metall ziemlich hart ab. Mit vernickelten Druckplatten konnte eine fast fünffach grössere Auflage gedruckt werden, als mit unvernickelten aus gleichem Materiale.

Hartvernickelung. Von der bekannten Tatsache ausgehend, dass eine geschmolzene Legierung von Nickel mit Kobalt eine grössere Härte besitzt als die Metalle für sich allein, konnte vom Verfasser festgestellt werden, dass ein ähnliches Verhalten auch eine galvanisch niedergeschlagene Nickel-Kobaltlegierung zeigt, und unsere in dieser Richtung angestellten Versuche ergaben, dass die grösste Härte erreicht wird, wenn der Kobaltzusatz sich zwischen 25 und 30 % bewegt. Wir haben für diesen Niederschlag den Ausdruck Hartvernickelung eingeführt, und man bereitet geeignete Hartvernickelungsbäder nach folgenden Formeln:

(I)	**Schwefelsaures Nickeloxydul-Ammon**	**600 g**
	Schwefelsaures Kobaltoxydul-Ammon	**150 g**
	Schwefelsaures Ammon	**50 g**
	Wasser	**10—12 l**

oder:

(II)	**Schwefelsaures Nickeloxydul-Ammon**	**600 g**
	Schwefelsaures Kobaltoxydul-Ammon	**150 g**
	Borsäure, kryst.	**250 g**
	Wasser	**10—12 l.**

Das Bad nach Formel I wird durch einfaches Auflösen der Salze in dem erwärmten Wasser dargestellt, worauf man eine etwa zu saure Reaktion durch Zugabe von Salmiakgeist, bis sich blaues Lackmuspapier nur noch schwach rötet, beseitigt. Als Anoden verwendet man am besten zur Hälfte gewalzte, zur anderen Hälfte gegossene Anoden und stellt, falls das Bad alkalisch geworden, durch Zusätze von Zitronensäure die schwach saure Reaktion wieder her.

Bei Bereitung des Bades II sind die Bestandteile desselben genau in der bei Formel VII, Seite 237 angegebenen Weise kochend aufzulösen und man gibt vor dem Zusatze der Borsäure etwas kohlensaures Nickeloxydul zu, falls die Metallsalze freie Säure enthalten sollten. Die Borsäure darf nicht neutralisiert werden, sondern das Bad muss mit seiner sauren Reaktion arbeiten und es sind $^1/_3$ gegossene, $^2/_3$ gewalzte Anoden ins Bad zu hängen.

Wir geben übrigens dem Bade nach der Formel II den Vorzug, da es einen noch härteren Niederschlag liefert, als das Bad nach I.

Die Behandlung der Bäder ist im übrigen ganz dieselbe, wie wir sie bei den Nickelbädern ähnlicher Zusammensetzung Seite 234 u. 237 angegeben haben und die Ausführung des Hartvernickelns unterscheidet sich nicht wesentlich von der gewöhnlichen Vernickelung.

Die Druckplatten werden auf der Rückseite durch den Lötkolben und einen Tropfen Zinn an den Aufhängedraht gelötet oder man klemmt sie in verstellbare Halter aus 3 mm starkem und 20—30 mm breitem Kupferblech, wie es Fig. 111 veranschaulicht. Die Druckfläche wird dann durch Bürsten mit Kalkbrei entfettet, mit Wasser abgespült und mit einer reinen kalkfreien Bürste nachgebürstet, um aus den feinen Punzen und Vertiefungen allen Kalk zu entfernen, dann in das Bad gehangen und mit kräftigem Strome gedeckt. Sind die Platten überall mit Nickel überzogen, so wird der Strom abgeschwächt und man lässt nun den Niederschlag sich ganz allmählich verstärken. Bei einer Durchschnittsdauer der Vernickelung im Bade II von 15 bis 20 Minuten bei 2,8 bis 3 V. erwies sich der Niederschlag als genügend widerstandsfähig.

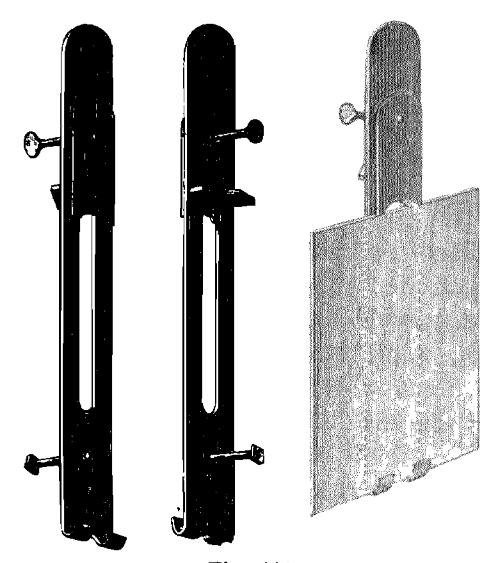


Fig. 111.

Stereotypplatten aus Hartblei lässt man nach dem Entfetten am besten im sauren Kupferbade leicht überkupfern, spült dieselben und bringt sie ins Nickelbad; Zinkätzungen verkupfert man erst im cyankalischen Kupferbade nicht zu schwach, spült und hängt sie bei sehr kräftigem Strome ins Nickelbad. Bei zu schwachem Strome bilden sich schwarze Streifen, es löst sich Zink auf, Platte und Bad werden verdorben. Bei Kupfergalvanos darf nach dem Entfetten das Dekapieren mit Cyankaliumlösung nicht unterlassen werden.

Nach dem Vernickeln werden die Platten in Wasser gespült, in heisses Wasser getaucht und in Sägespänen getrocknet, worauf man die vernickelte Druckfläche noch mit einer Bürste und feiner Schlämmkreide trocken überbürsten kann. Es wird behauptet, dass die mit Schlämmkreide gebürsteten Platten die Druckerschwärze besser annehmen, während die nicht so behandelten Platten die ersten Abzüge etwas matt drucken.

Ganz hervorragend geeignet ist der Nickelüberzug für die Kupferplatten zum Buntdruck, da Nickel von Zinnober, der bisher unersetzlich gewesenen roten Druckfarbe, nicht angegriffen wird, während Kupfer und Eisen rasch angegriffen werden und Nickel sich auch gegen die Einwirkung anderer mineralischer Farben widerstandsfähig erweist. Über Herstellung von Nickelmatrizen für den Schriftguss siehe „Galvanoplastik in Nickel".

Die Wiedergewinnung des Nickels aus alten unbrauchbar gewordenen Nickelbädern ist bei den jetzigen niedrigen Nickelpreisen keinesfalls lohnend. Die Unbrauchbarkeit eines Bades ist in den meisten Fällen durch zweierlei Ursachen bedingt. Entweder ist es sehr metallarm geworden, oder es enthält fremde metallische Beimischungen. Im ersteren Falle stehen die Kosten des Abdampfens und der Aufarbeitung auf reines Nickel, die man den chemischen Fabriken überlassen muss, in keinem Verhältnisse zum ausgebrachten Nickel, im zweiten Falle ist die Scheidung von den fremden Metallen umständlich und mit Kosten verknüpft, sodass hierbei erst recht nichts zu profitieren ist. Die hier und dort empfohlene Abscheidung des Nickels aus alten unbrauchbar gewordenen Lösungen durch den galvanischen Strom unter Verwendung von Kohlenplattenanoden ist die denkbar unglücklichste und kostspieligste und raten wir jedem Interessenten von dieser entschieden ab.

Vernickelung durch Kontakt und durch Ansieden siehe „Kontakt-Galvanisierungen".

Niederschläge von Nickellegierungen. Nickel lässt sich mit Kupfer und Zinn, sowie mit Kupfer und Zink aus geeigneten Lösungen der Metallsalze niederschlagen. Besonders mit der ersteren lassen sich alle Töne vom Kupferrot bis zum Goldton erzielen, je nachdem welches Metall vorwaltet, oder je nach der Stromdichte mit der gearbeitet wird, wie dies auch beim Vermessingen der Fall ist.

Ein geeignetes Bad, um Metallwaren mit einer Nickel-Kupfer-Zinn-Legierung, für die wir den Namen Nickelbronze vorschlugen, zu überziehen, stellt man dar, wenn man die phos-

phorsauren Metalloxyde in pyrophosphorsaurem Natron löst. Aus einer Lösung von Kupfervitriol wird durch Vermischen mit einer Lösung von phosphorsaurem Natron phosphorsaures Kupferoxyd gefällt, dieses abfiltriert und ausgewaschen; auf gleiche Weise wird phosphorsaures Nickeloxydul aus einer Lösung von schwefelsaurem Nickeloxydul hergestellt; diese phosphorsauren Salze werden nun jedes für sich in einer konzentrierten Lösung von pyrophosphorsaurem Natron gelöst, während man Chlorzinn direkt in pyrophosphorsaurem Natron löst, bis die anfänglich rasch verschwindende Trübung nur noch langsam verschwindet.

Über die Mischungsverhältnisse dieser drei Lösungen lassen sich Angaben deshalb nicht machen, weil je nach der gewünschten Farbe des Niederschlages die Verhältnisse wechseln; der Praktiker wird aber schnell ausfinden, von welcher Lösung mehr zugesetzt werden muss, um die Nüance nach Wunsch zu gestalten.

Grosse praktische Vorteile bietet ein solches Bad gerade nicht, da dessen Behandlung behufs Erzielung immer gleicher Nüancen sehr grosse Aufmerksamkeit erfordert.

Zum Niederschlagen einer Nickel-Kupfer-Zink-Legierung kann man nach unseren Erfahrungen vorteilhaft Lösungen von schwefelsaurem Kupferoxyd und Zinkoxyd in Cyankalium, denen man eine ammoniakalische Lösung von Nickelkarbonat zusetzt, verwenden; die Farbe dieser Legierung ist aber keine derartige, dass sie mit Vorteil Verwendung finden könnte. Wie ersichtlich, kann man mit einer solchen Lösung verneusilbern, wenn die Lösung die Metalle in dem Verhältnisse, wie sie das Neusilber aufweist, enthält und als Anoden Neusilberbleche verwendet werden.

Nach einer französischen Vorschrift soll sich das Verneusilbern nach folgender Methode ausführen lassen. Man löst gutes Neusilber in Salpetersäure und setzt eine Cyankaliumlösung unter Umrühren zu, bis alles Metall als Cyanür gefällt ist; hierauf filtriert man den Niederschlag ab, wäscht ihn aus, bringt durch Cyankalium den Niederschlag in Lösung und verdünnt mit dem doppelten Volumen Wasser vom Volumen der cyanürhaltigen Lösung. Wir haben zu diesem Bade kein Zutrauen, da Nickel aus seiner Cyanverbindung ungemein schwer abscheidbar ist.

Untersuchung der Nickelbäder.

Wir haben auf Seite 232 bereits kurz der Reaktionen Erwähnung getan und müssen an dieser Stelle etwas näher hierauf eingehen.

Je nach der Zusammensetzung des Bades, d. h. ob mit Zitronensäure-, Borsäurezusatz o. a. bereitet, ist zur Feststellung der Natur des Säuregehalts ein verschiedenes Verfahren einzuschlagen. Wird blaues Lackmuspapier gerötet, so beweist dies lediglich, dass freie Säure im Bade vorhanden ist, wir bleiben aber darüber im unklaren, welche Säure anwesend ist und woher sie stammt. Tritt z. B. infolge ungenügender Nickelauflösung an den Anoden freie Schwefelsäure auf, so wird gleichzeitig das Bad in dem Verhältnis nickelärmer, als der Gehalt an freier Schwefelsäure steigt. Hat man ein Bad vor sich, welches aus schwefelsaurem Nickeloxydul-Ammon mit Zusatz von schwefelsaurem Ammon, aber ohne Zusatz von organischen Säuren bereitet ist, so wird die Rötung von blauem Lackmuspapier, wenn das Bad anfänglich neutral war, ohne weiteres auf einen Gehalt von freier Schwefelsäure schliessen lassen. Anders gestaltet sich die Sache, wenn man ein borsäurehaltiges Bad untersucht. In den Vorschriften zur Bereitung dieser Bäder haben wir gesehen, dass vor dem Zusatze der Borsäure etwa vorhandene freie Schwefelsäure des Nickelsalzes durch Behandeln der Lösung mit kohlensaurem Nickeloxydul oder Nickeloxydulhydrat beseitigt werden soll. Nach Zusatz der Borsäure wird sich nun blaues Lackmuspapier stark rot färben und diese von der Borsäure herrührende Acidität soll dem Bade erhalten bleiben. Es kann sich aber im Bade infolge Verwendung zu grosser Mengen gewalzter Anoden freie Schwefelsäure bilden und diese lässt sich neben der Borsäure durch blaues Lackmuspapier nicht erkennen, da beide Säuren blaues Lackmuspapier röten. Man muss sich in diesem Falle zur Prüfung des roten Kongopapieres bedienen, welches durch Borsäure nicht verändert, dagegen von Schwefelsäure gebläut wird; tritt also Bläuung von rotem Kongopapiere ein, so ist neben Borsäure unbedingt freie Schwefelsäure vorhanden, welche neutralisiert werden muss, wenn das Bad normal funktionieren soll.

Wieder anders gestaltet sich die Untersuchung, wenn ein mit Zitronensäurezusatz bereitetes Bad geprüft werden soll. Diese organische Säure bläut gewisse Sorten des im Handel befindlichen Kongopapieres ebenso, wie dies die Schwefelsäure tut und man

muss deshalb zur Prüfung Tropäolinpapier verwenden. Dieses wird von Citronensäure nicht verändert, durch freie Schwefelsäure aber violett gefärbt.

Ist ein Nickelbad mit Zusatz von organischen Salzen, z. B. zitronensaurem Natron, weinsaurem Ammon oder anderem bereitet, so wird die Bildung freier Schwefelsäure im Bade mittels der Reagenspapiere anfangs nicht zu ermitteln sein, weil die Schwefelsäure die organischen Salze unter Bildung neutraler schwefelsaurer Salze zersetzt und eine ihr äquivalente Menge organische Säure frei macht. Es kann hierdurch ebenfalls, obwohl freie Schwefelsäure im Bade nicht nachweisbar ist, ein Zurückgehen des Metallgehaltes eintreten, weil die bei der Elektrolyse gebildete Schwefelsäure nicht zur Auflösung von Nickel an den Anoden Verwendung findet, sondern zur Zersetzung der organischen Salze verbraucht wird.

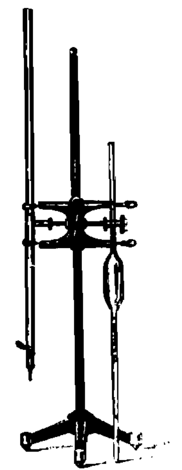
Denken wir uns nun umgekehrt, dass in einem, mit einem der obengenannten Säurezusätze bereiteten Nickelbade infolge Verwendung von nur gegossenen Anoden, und bei starkem Strome durch Zersetzung des schwefelsauren Ammons freies Ammoniak auftritt, so wird diese Erscheinung nicht sofort erkennbar sein, da das Ammoniak zunächst von der freien Säure gebunden wird und erst dann tritt eine Neutralität oder Alkalität des Bades ein, wenn alle vorhanden gewesene freie Säure zur Bindung des gebildeten Ammoniaks verbraucht worden ist. Mit diesem Prozesse wird meistens eine Erhöhung des Metallgehaltes verbunden sein und es lässt sich ohne weiteres erkennen, dass zur genauen Feststellung der Vorgänge und Veränderungen in einem im Betriebe befindlichen Nickelbade die quantitative Gehaltsbestimmung der freien Säuren und möglichst des Metallgehaltes erforderlich ist.

Obwohl wir uns sagen müssen, dass die vielbeschäftigten Galvanotechniker häufig wenig Lust spüren werden, sich in diese Untersuchungsmethoden einzuarbeiten und zur Ausführung der Gehaltsbestimmungen selten genug die nötige Zeit finden werden, so sollen die Methoden doch soweit ausführlich beschrieben werden, dass derjenige, welcher seine Bäder in dieser Hinsicht untersuchen will, die nötige Anleitung findet. Freilich muss der Galvaniseur, sofern er nicht praktischer Chemiker und Analytiker ist, die Behandlung der Analysenwage, die Ausführung der Wägungen und anderes sich von einem Chemiker erklären und lehren lassen und er wird ferner gut tun, die für die Titriermethoden nötigen Normallösungen aus einem chemischen Laboratorium oder

einer chemischen Fabrik zu beziehen, um nicht durch ungenau bereitete Normallösungen zu falschen Untersuchungsresultaten zu gelangen. Wir unterlassen daher die Beschreibung der Herstellung der Normallösungen und wenden uns zu den für unsere Zwecke üblichen Untersuchungsmethoden.

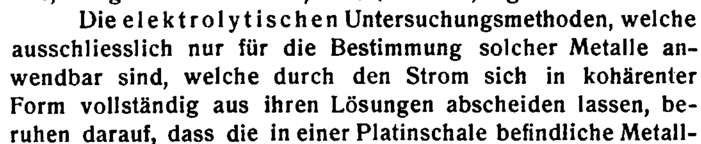
Diese können gewichtsanalytische, massanalytische und elektrolytische sein. Die erstere Methode beruht in der Hauptsache auf der Ausfällung des zu ermittelnden Bestandteils in einer unlöslichen Form, Abfiltrieren, Auswaschen, Trocknen und Wägen des Niederschlages und es erfordern diese Methoden schon eine bedeutende Kenntnis der Chemie und analytische Geschicklichkeit, weshalb sie von Nicht-Analytikern nur dann herangezogen werden sollten, wenn andere Methoden zur Gehaltsbestimmung, welche leichter ausführbar sind, nicht bekannt sind. Zu den letzteren gehören die massanalytischen (titrimetrischen) und elektrolytischen Bestimmungen.

Die massanalytischen Methoden charakterisieren sich dadurch, dass mittels einer sogen. Normallösung der zu ermittelnde Bestandteil quantitativ bestimmt wird durch Zugabe von soviel Normallösung, bis eine Endreaktion erkennen lässt, dass genügend Normallösung zugesetzt ist. Aus dem bekannten Gehalte der verbrauchten Normallösung wird dann der zu bestimmende Bestandteil berechnet. Ein Beispiel möge dies erläutern. Es soll z. B. der Gehalt einer Flüssigkeit an Schwefelsäure ermittelt werden. Man misst mittels einer Pipette, welche bis zur Marke genau 10 ccm fasst, diese Flüssigkeitsmenge ab, lässt sie in ein reines Becherglas fliessen, verdünnt mit ca. 30 ccm Wasser und erwärmt auf ca. 50° C. Nun lässt man unter beständigem Umrühren der Flüssigkeit im Becherglase mit einem Glasstabe aus einer Glasbürette mit Glashahn, welche in $^{1}/_{10}$ ccm geteilt ist, so lange Normalnatronlauge zufliessen, bis beim Betupfen eines Stückchens Kongopapier mit dem Glasstabe keine Blaufärbung mehr auftritt. Den Zusatz von Normalnatronlauge muss man natürlich mit Vorsicht ausführen. Anfangs, solange noch eine starke Bläuung des Kongopapieres eintritt, lässt man mehr zulaufen, später, wenn die Bläuung schwächer wird, nur tropfenweise, sodass man sicher ist, dass der letzte Tropfen eben hingereicht hat, die Bläuung zu verhindern, während nach Zusatz des vorletzten Tropfens noch eine schwache Bläuung bemerkbar war. Selbstverständlich muss die Tupfprobe immer auf einer trocknen, noch nicht benutzten Stelle des Kongopapieres ausgeführt werden. Ist nun nach dem letzt zugegebenenen Tropfen keine Bläuung erfolgt, ein Beweis, dass alle vorhandene Schwefelsäure durch die Normalnatronlauge neutralisiert ist, so liest man an der Bürette ab, wie viel Kubikcentimeter und Bruchteile eines solchen verbraucht sind und berechnet die Schwefelsäure, die vorhanden war, folgendermassen. 1 ccm Normalnatronlauge neutralisiert 0,049 g Schwefelsäure (H_2SO_4) und ergibt sich daher die Menge der Schwefelsäure durch Multiplikation der verbrauchten Kubikcentimeter Natronlauge mit 0,049. Da 10 ccm Flüssigkeit mit der Pipette

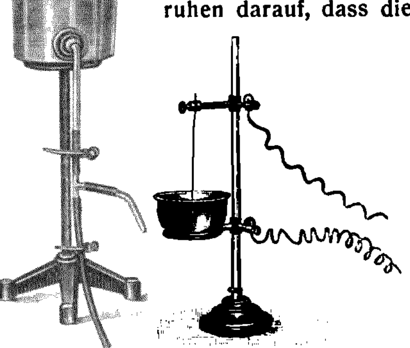

Bürette u. Pipette.

abgemessen und titriert wurden, wird die gefundene Zahl mit 100 multipliziert den Schwefelsäuregehalt in 1 l der Flüssigkeit ergeben.

Es seien z. B. zur Neutralisation von 10 ccm der schwefelsäurehaltigen Flüssigkeit 5,4 ccm Normalnatronlauge erforderlich gewesen, so beträgt der Schwefelsäuregehalt in diesen 10 ccm $5{,}4 \times 0{,}049 = 0{,}2646$ g oder im Liter $0{,}2646 \times 100 = 26{,}46$ g.



Die elektrolytischen Untersuchungsmethoden, welche ausschliesslich nur für die Bestimmung solcher Metalle anwendbar sind, welche durch den Strom sich in kohärenter Form vollständig aus ihren Lösungen abscheiden lassen, beruhen darauf, dass die in einer Platinschale befindliche Metalllösung durch den Strom zersetzt, das Metall auf der Platinschale niedergeschlagen, nach dem Waschen u. Trocknen mit der Schale gewogen wird, woraus sich dann nach Abzug des vorher ermittelten Gewichtes der Platinschale ohne Niederschlag das Gewicht des niedergeschlagenen Metalles ergibt.



Der für diese elektrolytischen Bestimmungen meist verwendete Apparat ist nebenstehend abgebildet. Die ungefähr $\frac{1}{4}$ l fassende Platinschale ruht auf einem metallischen Ringe, welcher an der Stange des Statives befestigt und mit dem negativen Pole der Stromquelle in Kontakt ist. In die Schale taucht in einer Entfernung von 1—2 cm vom Boden eine runde, dem Boden der Schale ähnlich gebogene Platinscheibe, oder eine aus 1 mm starkem Platindraht hergestellte Spirale als Anode, die mittels Platindrahtes in einen beweglichen, verstellbaren Halter eingeschraubt wird. Dieser Halter steht mit dem positiven Pole der Stromquelle in Verbindung, ist aber von der Stativstange sorgfältig isoliert.

Während der Elektrolyse wird die Platinschale mit einem durchlochten Uhrglas bedeckt gehalten, um einem durch die Gasentwickelung möglichen Verluste vorzubeugen.

Da manche Niederschläge unter Strom ausgewaschen werden müssen, um eine Wiederauflösung des niedergeschlagenen Metalles durch den Elektrolyten zu verhindern, bedient man sich am besten der in der Abbildung ersichtlichen Waschvorrichtung. Während der obere Quetschhahn geschlossen ist, senkt man den kürzeren Schenkel des Hebers in die Schale, schliesst den unteren Quetschhahn und öffnet den oberen, bis der kürzere Schenkel mit Wasser gefüllt ist, schliesst dann den oberen und öffnet den unteren Quetschhahn und bewirkt dadurch die Entleerung der Schale; man schliesst dann den Quetschhahn des längeren Schenkels, öffnet den obersten Hahn und lässt die Schale bis zum Rande voll Wasser laufen, schliesst den obersten Hahn, öffnet den untersten und entleert zum zweiten Male und fährt so fort, bis der Niederschlag und die Schale vollständig ausgewaschen sind.

Da zur vollständigen elektrolytischen Fällung das Arbeiten mit richtigen Stromdichten unerlässlich ist, so ist die Einschaltung eines genauen, von

0,05—2,5 Amper geaichten Strommessers, sowie eines Spannungsmessers unbedingt zu empfehlen.

Als Strom für die Elektrolyse kann sowohl der von Elementen, einer Thermosäule, Dynamo oder eines Akkumulators dienen, es müssen nur die erforderlichen Regulierwiderstände vorhanden sein.

Wenden wir uns nun wieder zur Untersuchung der Nickelbäder. Die qualitative Untersuchung habe festgestellt, dass freie Schwefelsäure im Bade vorhanden ist und daraus ist ohne weiteres zu schliessen, dass der Nickelgehalt gegen anfänglich zurückgegangen ist. Es wird aber kaum einen hohen Wert haben, die Menge der vorhandenen freien Schwefelsäure titrimetrisch zu bestimmen und hieraus das zur Neutralisation erforderliche kohlensaure Nickeloxydul oder Nickeloxydulhydrat zu berechnen, sondern man wird einfach in kleinen Anteilen die in Wasser angeriebenen Salze dem Bade unter Umrühren zusetzen und damit aufhören, wenn eine neue Probe mit Kongopapier keine Bläuung mehr zeigt. Das Hinzufügen eines kleinen Überschusses von Nickeloxydulhydrat oder kohlensaurem Nickeloxydul ist ganz unbedenklich. Neben der Neutralisation der freien Schwefelsäure wird man aber nun auch durch Vermehrung der gegossenen Nickelanoden dafür Sorge zu tragen haben, dass eine weitere Bildung von freier Schwefelsäure vermieden werde. Ähnlich liegt der Fall, wenn ein Nickelbad zur Untersuchung kommt, welches mit organischen Salzen, z. B. mit zitronensaurem Kali oder zitronensaurem Natron bereitet ist; auch wenn dasselbe keine Reaktion auf freie Schwefelsäure ergibt, so kann, wie dies oben bereits gesagt wurde, der Nickelgehalt zurückgegangen, der Gehalt an freier organischer Säure vermehrt sein und man wird letztere durch Zusatz von kohlensaurem Nickeloxydul oder Nickeloxydulhydrat neutralisieren, ohne dass also eine titrimetrische Bestimmung des Säuregehaltes unbedingt erforderlich wäre.

Wenn nun anderseits ein Nickelbad alkalisch geworden ist, so wird auch die titrimetrische Bestimmung des freien Alkalis wenig Wert haben und man wird sich begnügen können, das Bad je nach seiner Zusammensetzung mit einer verdünnten Schwefelsäure zu neutralisieren oder mit einer organischen Säure anzusäuern. Da nun aber alkalisch gewordene Bäder einen höheren Nickelgehalt besitzen, als das normale Bad, so kann hier, wenn man sich nicht auf das Aräometer verlassen will, eine elektrolytische Nickelbestimmung von Nutzen sein, um die Grösse des Wasserzusatzes genau berechnen zu können, der erforderlich ist, um den Nickelgehalt auf den Normalgehalt zu reduzieren.

Ist das Nickelbad aus schwefelsaurem Nickeloxydulammon mit Zusätzen von schwefelsaurem Ammon oder Borsäure bereitet, oder enthält dasselbe nur minimale Mengen organischer Säuren, so kann das Bad direkt elektrolysiert werden.

Man füllt genau 20 ccm des Bades mittels der Pipette in die Platinschale, setzt 4 g schwefelsaures Ammon und 35—40 ccm Ammoniak von 0,96 spec. Gewichte zu und elektrolysiert mit einer Stromdichte $ND_{100} = 0,6$ Amper, bis nach Zusatz eines Tropfens Schwefelammonium zu einigen Kubikzentimetern des Elektrolyten keine Dunkelfärbung mehr eintritt. Man spült dann die Schale samt Niederschlag mit Wasser ganz rein ab, entfernt das Wasser durch Abspülen mit absolutem Alkohol, schwenkt die Schale mit reinem Äther aus und trocknet sie bei 100° C. im Luftbade. Das sich beim Wiegen der Platinschale ergebende Gewicht des Niederschlages von metallischem Nickel liefert den Gehalt an schwefelsaurem Nickeloxydulammon in Gramm pro Liter Bad, wenn man mit 335 multipliziert. Man kann dann aus der sich ergebenden Erhöhung des Gehaltes an Nickeloxydulammonsulfat leicht berechnen, wieviel Wasser dem Bade zuzusetzen ist, um dieses auf den ursprünglichen Gehalt zu bringen.

Enthält ein Nickelbad grosse Mengen organischer Säuren und Chlorverbindungen, so fällt man 20 ccm des Bades mit einer Schwefelnatriumlösung aus, filtriert den Niederschlag ab, wäscht ihn aus, löst den Niederschlag in Salpetersäure und dampft die Lösung zur Verjagung der Salpetersäure auf dem Wasserbade mit reiner Schwefelsäure ab. Mit dem Rückstande wird dann wie oben angegeben verfahren.

Verkobaltung.

Eigenschaften des Kobalts. Kobalt hat eine dem Nickel fast gleiche Farbe mit einem ganz geringen Stich ins Rötliche; es ist schmiedbar, sehr dehnbar und besitzt eine Festigkeit, welche fast doppelt so gross ist, als die des Eisens. Es wird vom Magneten angezogen und kann selbst magnetisch werden; sein spez. Gewicht ist 8,7. Von Salpetersäure wird Kobalt schnell gelöst, verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure lösen es langsam, aber bei genügend langer Einwirkung vollkommen auf.

Kobaltbäder. Zum Verkobalten können die bei der Vernickelung angegebenen Bäder dienen, wenn man in jenen Formeln die Menge

des vorgeschriebenen Nickelsalzes durch das entsprechende Kobaltsalz ersetzt und vollzieht sich der Prozess mit Leichtigkeit, wenn alle beim Vernickeln gegebenen Vorschriften beachtet werden. Statt der Nickelanoden sind solche aus Kobaltmetall zu verwenden.

Da Nickel billiger und seine Farbe etwas weisser ist, als die des Kobalts, wird man nur sehr selten Veranlassung haben, zur Verkobaltung zu greifen. In einem Falle aber ist die Verkobaltung der Vernickelung wegen der grösseren Löslichkeit des Kobalts in verdünnter Schwefelsäure unter Umständen vorzuziehen, nämlich zur Überziehung von wertvollen Kupferstichen für den Druck.

Je nach der mehr oder weniger sorgfältigen Zurichtung solcher Platten in der Presse werden manche Stellen des Überzuges verschieden stark abgenutzt, und es kann erwünscht werden, die Druckplatten vom Überzuge zu befreien und dann einen neuen Niederschlag zu machen. Gaiffe hat hierfür das Kobalt statt des Nickels vorgeschlagen, weil sich Kobalt in verdünnter Schwefelsäure langsam zwar, aber allmählich vollkommen löst, und empfiehlt eine Lösung von 1 T. Chlorkobalt und 10 T. Wasser, welche mit Ammoniakflüssigkeit zu neutralisieren ist und in der die Platten bei mässigem Strome verkobaltet werden.

Da das aus der Chloridlösung niedergeschlagene Kobalt keinen sehr harten Überzug liefert, empfehlen wir für diesen Zweck folgendes Bad:

Schwefelsaures Kobaltoxydul-Ammon	**600 g**
Borsäure, kryst.	**300 g**
Wasser	**10 l.**

Die Bereitung geschieht genau nach der unter Formel VII für Nickelbäder (Seite 237) gegebenen Vorschrift; die zum regelrechten Niederschlagen erforderliche Spannung beträgt 2,5—2,75 V., die Stromdichte 0,4 Amp.

Um zu untersuchen, ob und wieviel Kupfer sich neben Kobalt beim Abziehen des Kobaltniederschlages von verkobalteten Kupferstichen mit verdünnter Schwefelsäure löst, hat Verfasser eine Kupferplatte von 50 qcm Oberfläche mit 0,5 g Kobalt überzogen und diese in eine Schwefelsäure von 1 Teil Säure von 60° Bé. und 12,5 T. Wasser gelegt. Nach 14stündiger Einwirkung der Säure war der Kobaltüberzug teils gelöst, teils in Blättchen auf dem Boden des Lösegefässes angesammelt, die Kupferplatte war aber ganz vom Niederschlage befreit. Es ergab sich, dass die Kupferplatte 3 mg

Kupfer abgegeben hatte, dem Gewichte der Platte nach entsprach dieser Verlust 0,0063 % und es schien derselbe grösstenteils die nicht verkobaltete Rückseite der Kupferplatte zu treffen, während auf der Bildseite von einer Korrosion nichts zu bemerken war. Es zeigt dieser Versuch, dass die Gefahr einer Zerstörung der Kupferstichplatte durch Abziehen des Kobaltniederschlages mit verdünnter Schwefelsäure eine sehr geringe ist, wenn bei vorsichtiger Behandlung und genügender Aufmerksamkeit überhaupt von einer solchen die Rede sein kann.

Warren hat eine Kobaltlösung beschrieben, welche sich im einfachen Zellenapparate zersetzen lässt und infolgedessen recht geeignet erscheint für die leichte Verkobaltung kleiner Massenartikel. Zur Darstellung des Bades löst man 100 g Chlorkobalt in möglichst wenig Wasser, versetzt mit einer konzentrierten Lösung von Seignettesalz bis der zuerst entstehende voluminöse Niederschlag fast ganz wieder gelöst ist und filtriert. Dieses Bad bringt man in ein Gefäss, stellt in dieses eine mit konzentrierter Chlorammonium- oder Kochsalzlösung gefüllte Tonzelle, welche einen Zinkzylinder enthält, verbindet die zu verkobaltende Ware mittels Kupferdrahtes mit dem Zinke und lässt die Ware in die Kobaltlösung tauchen. Bei so geschlossenem Strome überzieht sich die Ware allmählich mit einer glänzenden Kobaltschicht und war dieselbe bei den Versuchen des Verfassers nach 2 Stunden so stark, dass sie ein kräftiges Polieren auf dem Schwabbel gut vertrug.

Das Überziehen von Zink gelang auf die angegebene Weise nicht.

Verkupferung.

Eigenschaften des Kupfers. Das Kupfer hat eine eigentümliche rote Farbe und besitzt starken Glanz; es ist sehr zähe, lässt sich zu feinen Blättchen auswalzen und mit Leichtigkeit zu dünnem Draht ausziehen. Das spezifische Gewicht des geschmiedeten Kupfers ist 8,90, das des gegossenen 8,85, des elektrolytisch niedergeschlagenen 8,80, es schmilzt leichter als Gold, aber schwerer als Silber.

Das Kupfer überzieht sich bei Anwesenheit von Kohlensäure in feuchter Luft mit grünem kohlensauren Kupferoxydhydrat, beim schwachen Erhitzen erhält es einen roten Überzug von Kupferoxydul, bei starkem Glühen einen schwarzen Überzug von Kupfer-

oxyd mit etwas Kupferoxydul (Kupferhammerschlag). Von Salpetersäure wird Kupfer schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Entweichen von Stickoxydgasdämpfen reichlich gelöst; konzentrierte Schwefelsäure löst Kupfer in der Siedehitze unter Entwickelung von schwefliger Säure zu schwefelsaurem Kupferoxyd, während verdünnte Schwefelsäure, wie auch verdünnte Salzsäure das Kupfer bei Luftabschluss gar nicht, bei Luftzutritt sehr wenig lösen. Ammoniakflüssigkeit veranlasst eine rasche Oxydation des Kupfers an der Luft und die Bildung einer blauen Lösung von Kupferoxyd-Ammoniak, überschüssiges Cyankalium löst Kupfer auf. Von Schwefelwasserstoff wird blankes Kupfer geschwärzt.

Kupferbäder. Die Zusammensetzung derselben richtet sich nach dem Zwecke, welchem sie dienen sollen und es finden sich in folgendem die bewährtesten Bäder aufgeführt mit Ausnahme des zu sehr starken oder zu plastischen Kupferniederschlägen verwendeten sauren Kupferbades, welches unter „Kupfergalvanoplastik" später besprochen wird.

Es sind in den meisten Fällen die elektropositiven Metalle Zink, Eisen, Zinn u. s. w., welche verkupfert werden, entweder als Vorbereitung für den darauf folgenden Vernickelungs-, Versilberungs-, Vergoldungsprozess, oder es soll ein starker Kupferniederschlag die Metalle gegen Oxydation schützen, eventuell auch zur Dekoration derselben dienen. Die genannten elektropositiven Metalle zersetzen aber die sauren Kupferlösungen und fällen daraus pulverförmiges Kupfer, während sich ein äquivalenter Teil von Zink, Eisen, Zinn u. s. w. auflöst und es können deshalb diese Kupfersalzlösungen nicht zum Überziehen dieser Metalle Verwendung finden. Es dienen für diesen Zweck ausschliesslich die alkalischen Kupferbäder, die man in zwei Klassen ordnen kann, in die cyankaliumhaltigen und in die cyankaliumfreien Kupferbäder.

Cyankalische Kupferbäder werden dadurch hergestellt, dass Kupferoxydsalze (Cuprisalze), z. B. Essigsaures Kupferoxyd (Grünspan), Schwefelsaures Kupferoxyd (Kupfervitriol) oder Kupferoxydulverbindungen (Cuproverbindungen) wie Kupferoxydul (Cupron) in Cyankalium gelöst und hierbei in Cyankupferkalium, dem wirksamen Bestandteil aller cyankalischen Kupferbäder, übergeführt werden.

Versetzt man eine Lösung von Kupferoxydsalzen mit Cyankalium, so bildet sich Kupfercyanid, eine unbeständige Verbindung, die in Kupfercyanürcynanid unter Entweichen von Cyangas übergeht.

Um diesen Verlust an Cyan zu vermeiden, setzt man schwefligsaure Salze zu, welche nach einer Ansicht eine Reduktion der Kupferoxydsalze zu Oxydulsalzen bewirken, die sich in Cyankalium ohne Cyanentbindung lösen, während nach anderer Ansicht aus Cyangas und schwefligsaurem Natron unter Wasserzersetzung Cyanwasserstoffsäure entsteht und mit vorhandenem kohlensauren Natron Cyannatrium bilden soll, welches nun wieder zur Überführung des Kupfercyanürcyanides in das lösliche Doppelsalz in Tätigkeit tritt. Möglicherweise treten beide erwähnte Reaktionen teilweise zusammen ein.

Verwendet man von vornherein Kupferoxydul, so wird dieses sich ohne Cyanverlust in Cyankupferkalium überführen lassen.

Es finden sich dementsprechend in denjenigen Formeln zur Herstellung cyankalischer Kupferbäder, in denen Kupferoxydsalze verwendet werden, grössere oder geringere Zusätze von doppelt schwefligsaurem Natron und kohlensauren Alkalien angegeben, erstere zur Verhinderung des Cyanverlustes dienend, die letzteren zur Bindung sich bildender freier Säure bestimmt.

Stockmeier*) hat als Erster sich der Mühe unterzogen, die nach der Umsetzung der einzelnen Bestandteile der Kupferbäder gebildeten Verbindungen zu berechnen; den gleichen Weg hat Jordis**) eingeschlagen, um zu einem Normalrezepte zu gelangen. Beide Autoren empfehlen die tatsächlich der Elektrolyse unterworfene Kupferverbindung nicht durch mehrfache Umsetzungen von Salzen erst im Bade zu zeugen, sondern diese Verbindung isoliert darzustellen und sie im Wasser direkt zu lösen, um das fertige Kupferbad zu erhalten. In der Praxis zeigt sich, dass dieser Weg ganz gut gangbar ist, wenn hierbei bestimmte Punkte berücksichtigt werden. Die rationelle Zusammensetzung eines cyankalischen Bades, welches durch Umsetzung aus den Salzen erzeugt ist, kann aber nicht darnach beurteilt werden, ob die einzelnen Salze in stöchiometrischen Verhältnissen vorhanden waren, um sich glatt in die neuen Verbindungen umzuwandeln, ohne von der einen oder anderen Substanz einen Überschuss im Bade zu erhalten. In der Praxis ist es längst bekannt, dass ein Überschuss von doppelt schwefligsaurem Natron auf die Abscheidung eines glänzenden Kupfers und die Verhinderung eines schnellen Umschlages in erdigfahles Matt den günstigsten Einfluss hat; jedenfalls ist es die

*) Dr. Hans Stockmeier, Handbuch der Galvanostegie und Galvanoplastik. 1899.

**) Dr. Eduard Jordis, die Elektrolyse wässeriger Metallsalzlösungen. 1901.

durch die schweflige Säure in Freiheit gesetzte Blausäure, welche diese Wirkung hervorbringt. Dieses eine Beispiel möge beweisen, dass die auf theoretische Erwägungen aufgebauten Normalrezepte vom Praktiker mit einer gewissen Vorsicht aufgenommen werden müssen und dass denjenigen Bädern, welche nach solchen Normalrezepten hergestellt sind, u. U. noch Zusätze gemacht werden müssen, wenn ihre Wirkung die gleich günstige, wie diejenige der nach den älteren Formeln hergestellten Bäder sein soll.

Hossauer*) stellte ein Kupferbad dar durch Auflösen von 100 g Kupfercyanür in einer Lösung von 500 g Cyankalium (70%) in 3 l Wasser, Abkochen, Filtrieren und Verdünnen mit 7 l Wasser zu 10 l Bad. Es ist also in der Lösung Cyankupferkalium mit einem Überschusse von Cyankalium und kohlensaurem Kali, aus dem 70%igen Cyankalium herrührend, vorhanden.

Dieses Bad arbeitet recht gut, wenn es auf 45—50° erwärmt wird, erfordert dagegen bei gewöhnlicher Temperatur infolge hohen spezifischen Widerstandes einen sehr kräftigen Strom.

Roseleur empfahl die Verwendung von Grünspan zu Kupferbädern und sind geeignete Zusammensetzungen nach einigen auf Grund praktischer Erfahrung vom Verfasser vorgenommenen kleinen Abänderungen die folgenden:

Für Eisen- und Stahlwaren, bei gewöhnlicher Temperatur zu verwenden:

(I)	**Wasser**	**10 l**
	Doppeltschwefligsaures Natron, pulv.	**200 g**
	Kohlensaures Natron, kryst.	**400 g**
	Essigsaures Kupferoxyd, neutral	**200 g**
	Cyankalium (75 %)	**200 g**
	Ammoniak (Salmiakgeist)	**125 g.**

Zur warmen Verkupferung (bei 60—70° C.):

(II)	**Wasser**	**10 l**
	Doppeltschwefligsaures Natron, pulv.	**80 g**
	Kohlensaures Natron, kryst.	**200 g**
	Essigsaures Kupferoxyd, neutral	**200 g**
	Cyankalium (75 %)	**280 g**
	Ammoniak (Salmiakgeist)	**120 g.**

*) Pharmazeutisches Zentralblatt 1855. Seite 651.

Die Darstellung der Bäder geschieht am besten auf folgende Weise: Man löst das doppeltschwefligsaure und kohlensaure Natron in der Hälfte des Wassers, das Cyankalium in der anderen Hälfte und das Kupfersalz vermischt man mit dem Salmiakgeist; nun giesst man die blaue ammoniakalische Kupferlösung in die Lösung der Natronsalze und setzt zuletzt die Cyankaliumlösung zu, worauf das Bad klar und farblos werden wird. Ein Abkochen des Bades ist, obwohl nicht absolut notwendig, vorteilhaft; die Lösung ist zu filtrieren.

Nach den Untersuchungen des Verfassers hat der Überschuss von kohlensaurem Natron in der Formel I nicht nur keinen besonderen Zweck, sondern bringt in manchen Fällen Nachteile; ebenso wenig haben wir von der Anwendung des Ammoniaks besondere Vorteile erfahren und glauben, dass das letztere ebensogut oder besser fortgelassen werden kann. Ob man zur kalten und warmen Verkupferung sich besser verschiedener Bäder bedient als eines einzigen, ist mindestens fraglich; wir haben stets nur ein einziges Bad in beiden Fällen verwendet und das Erwärmen nur dann von besonderem Vorteile gefunden, wenn es sich um rasche und starke Verkupferung oder um Erzielung besonders gewünschter Nüancen, die sich im kalten Bade schwer, im erwärmten mühelos und sicher erreichen liessen, handelt.

Es ist nicht zu vergessen, dass sich Cyankaliumlösungen in der Wärme noch schneller zersetzen als in der Kälte, woraus folgt, dass der Cyankaliumverbrauch der erwärmten Kupferbäder ein wesentlich grösserer ist als bei kalten Bädern, und man wird daher zur Erwärmung seine Zuflucht nur dann nehmen, wenn sich das beabsichtigte Resultat im kalten Bade durchaus nicht erreichen lässt.

Die nachstehende Formel III ist diejenige, welche wir am häufigsten verwandten, und ein nach derselben zusammengesetztes Kupferbad hat uns nie im Stiche gelassen.

(III)		
	Wasser	**10 l**
	Kohlensaures Natron, kryst.	**250 g**
	Doppeltschwefligsaures Natron, pulv.	**200 g**
	Essigsaures Kupferoxyd, neutral	**200 g**
	Cyankalium (98—99 %)	**225 g.**

Stromspannung bei 10 cm Elektrodenentfernung 3 Volt.
Stromdichte 0,35 Amper.

Die Bereitung des Bades geschieht folgendermassen. In 7 l warmen Wassers löst man das kohlensaure Natron, fügt allmählich das doppeltschwefligsaure Natron hinzu, um ein heftiges Aufbrausen durch die entweichende Kohlensäure zu verhindern und setzt dann das essigsaure Kupferoxyd ebenfalls in kleinen Anteilen unter fleissigem Umrühren zu. Das Cyankalium löst man in 3 l kalten Wassers auf und vermischt beide Lösungen nach dem Erkalten der das Kupfer als kohlensaures bez. schwefligsaures Salz enthaltenden ersten Flüssigkeitsmenge. Bei tüchtigem Durchrühren mittels eines reinen Holzstabes erfolgt schnell eine helle Lösung, die man absitzen lässt und klar abhebert.

Sollte das Bad nach dem Cyankaliumzusatz nicht farblos oder wenigstens weingelb geworden sein, so wäre noch etwas Cyankalium hinzuzufügen.

Das Bad enthält nach der Umsetzung Cyankupferkalium, Kaliumacetat, Natriumacetat, Natriumsulfat, und überschüssiges Cyankalium nebst doppeltschwefligsaurem Natron (Natriumbisulfit).

Für gewisse Zwecke, z. B. Herstellung eines sehr dichten und starken Kupferniederschlages, wie solcher für die gusseisernen Türdrücker und Rosetten verlangt wird, ist es zweckmässig den Metallgehalt bis auf das doppelte zu erhöhen; zur Herstellung eines solchen starken Kupferbades braucht man nur die doppelten Mengen der in Formel III angegebenen Salze in 10 l Wasser zu lösen.

Stockmeier empfiehlt die Bereitung eines Kupferbades aus:

(IIIa)		
	Wasser	**10 l**
	Schwefligsaures Natron, neutral	**250 g**
	Cyankalium (98—99 %)	**200 g**
	Kohlensaures Natron, kryst.	**170 g**
	Essigsaures Kupferoxyd, kryst.	**200 g**

Die drei ersten Salze werden gemeinschaftlich in der Hälfte des Wassers gelöst, der krystallisierte Grünspan in der anderen Hälfte, worauf man die letztere Lösung unter Umrühren in die erstere giesst. Wir würden auf Grund unserer Ausführungen auf Seite 302 empfehlen, diesem Bade per Liter noch 5 bis 8 g Natriumbisulfit zuzusetzen.

Es ist nicht nötig für die Kupferbäder lediglich das essigsaure Kupferoxyd zu verwenden, wie es nach den bisher angeführten Vorschriften scheinen könnte; statt des essigsauren Salzes kann

auch das kohlensaure oder das schwefelsaure Kupferoxyd Verwendung finden, letzteres vorteilhaft nach vorheriger Überführung in kohlensaures Kupferoxyd, um das Bad nicht durch das sich durch Wechselzersetzung bildende schwefelsaure Kali zu verdicken. Bei Verwendung von schwefelsaurem Kupferoxyd (Kupfervitriol) ist die folgende Formel besonders geeignet.

(IV)		
	Kupfervitriol	**300 g**
	Kohlensaures Natron, kryst.	**300 g**
	Wasser	**10 l**
	Doppeltschwefligsaures Natron, pulv.	**200 g**
	Kohlensaures Natron, kryst.	**250 g**
	Cyankalium (98—99 %)	**250 g**

Stromspannung bei 10 cm Elektrodenentfernung ca. 3 Volt.
Stromdichte 0,35 Amper.

Man löse zunächst 300 g Kupfervitriol und 300 g kohlensaures Natron jedes für sich in heissem Wasser auf und vermische beide Lösungen; den sich bildenden Niederschlag von kohlesaurem Kupferoxyd lasse man absetzen und giesse die klare, über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit ab. Sodann gibt man zum Niederschlage 5 l Wasser, fügt das kohlensaure Natron dann das doppeltschwefligsaure Natron zu und vermischt diese Lösung mit der Auflösung von 250 g Cyankalium in 5 l Wasser. Es erfolgt schnell eine Entfärbung und Klärung der Flüssigkeit, worauf abgekocht und filtriert wird.

(V)		
	Wasser	**15 l**
	Cupron (Kupferoxydul)	**100 g**
	Cyankalium 99 %	**300 g**
	Doppeltschwefligsaures Natron	**300 g**

Stromspannung bei 10 cm Elektrodenentfernung 2,8 Volt.
Stromdichte 0,3 Amper.

Zur Bereitung dieses Bades wird das Cyankalium in ca. 3 l Wasser kalt gelöst, das Cupron allmählig eingerührt dann die Lösung das Bisulfits in 3 l Wasser hinzugefügt und mit 9 l Wasser auf 15 l Badflüssigkeit verdünnt.

Wie wir oben sahen, bedarf es zur Lösung von Kupferoxydul in Cyankalium keines Zusatzes von schwefligsauren Salzen, weil kein Cyan entweicht; es entsteht aber beim Lösen des Oxyduls in

Cyankalium neben Cyankupferkalium Kaliumhydroxyd (Ätzkali), welches aus verschiedenen Gründen im Bade nicht erwünscht ist. Man gibt deshalb doppeltschwefligsaures Natron in genügender Menge hinzu, um das Ätzkali in neutrales schwefligsaures Kali überzuführen, während sich der entsprechende Teil Bisulfit in neutrales schwefligsaures Natron umwandelt; es verbleibt dann noch ein genügender Überschuss von doppeltschwefligsaurem Natron, um die weiter oben angegebenen günstigen Wirkungen auf den Verkupferungsprozess zu äussern.

Verfasser führte das schwefligsaure Kupferoxyduloxyd, Cuprocuprisulfit in die Verkupferungstechnik ein. Dasselbe löst sich in Cyankalium ohne merkliche Cyangasbildung auf, da es mehr als genügende schweflige Säure enthält, als zur Reduktion des Anteils an vorhandenem Kupferoxydsalz erforderlich ist. Geeignete Formeln für Kupferbäder mit Cuprocuprisulfit sind:

(VI)	**Wasser**	**10 l**
	Cyankalium 99%	**240 g**
	Ammoniaksoda	**40 g**
	Cuprocuprisulfit	**120 g**

oder

(VIa)	**Wasser**	**10 l**
	Cyankalium 60%	**400 g**
	Cuprocuprisulfit	**120 g**

Stromspannung und Stromdichte wie in Formel V.

Die Bestandteile werden in der angegebenen Reihenfolge in 5 l Wasser unter Umrühren gelöst, worauf die anderen 5 l Wasser zuzusetzen sind.

Die in diesen Bädern resultierenden Niederschläge sind ebenfalls von schöner warmer Farbe und glänzend, dabei äusserst dicht.

Pfanhauser*) empfiehlt folgendes Bad, bei welchem das separat dargestellte krystallisierte Cyankupferkalium neben entsprechenden Leitungssalzen, die in der Hossauer'schen Formel fehlen, verwendet wird:

(VII)	**Wasser**	**10 l**
	Ammoniaksoda	**100 g**
	Schwefelsaures Natron, wasserfrei	**200 g**
	Saures schwefligsaures Natron	**200 g**
	Cyankupferkalium, kryst.	**300 g**
	Cyankalium	**10 g**

*) W. Pfanhauser, Elektroplattierung u. s. w. 1900.

Zur Bereitung des Bades sind die Salze in der entsprechenden Menge warmen Wassers unter beständigem Umrühren zu lösen. Pf. gibt die Stromspannung bei 15 cm Elektrodenentfernung zu 2,7 V. für Eisen, 3,2 V. für Zink, die Stromdichte zu 0,3 Amp. an.

Für kleine Zinkgegenstände, die im Siebe verkupfert werden sollen, bedient man sich der Bäder III, IV, V oder folgender, welche für diesen Zweck warm gemacht und mit etwas mehr Cyankalium versetzt werden. Roseleur empfiehlt für den gleichen Zweck ein Bad aus:

(VIII)		
	Wasser	**10 l**
	Neutrales schwefligsaures Natron, kryst.	**50 g**
	Essigsaures Kupfer, neutral	**225 g**
	Cyankalium (75%)	**350 g**
	Ammoniak	**75 g**

Bereitung wie die Bäder nach den Formeln I—III.

Präparierte Verkupferungssalze. In neuerer Zeit sind von verschiedenen Seiten und unter verschiedenen Bezeichnungen (Schering: Metalltripelsalze, Langbein & Co.: Metalldoppelsalze) Verbindungen in den Handel gebracht worden, welche zur Bereitung der Kupferbäder (und Messingbäder) insofern grosse Bequemlichkeit bieten, als nur ein einmaliges Abwiegen der Substanz stattzufinden braucht.

Der Zusammensetzung nach sind diese Präparate Verbindungen von Cyankupferkalium (bez. Cyanzinkkalium) mit schwefligsauren Alkalien, wie solche z. B. beim Lösen von Cuprocuprisulfit in Cyankalium und nachfolgendem Abdampfen zur Trockne entstehen. Da der Kupfergehalt des Kupferdoppelsalzes der Marke Dr. G. L. & Co. 20—21% beträgt, so lassen sich auf sehr einfache Weise die Kupferbäder mit beliebigem Metallgehalte herstellen; man erhält z. B:

Kupferbad mit 6 g Kupfer im Liter:

(IX) wenn man **3 kg Kupferdoppelsalz** in **100 l Wasser** löst,

Kupferbad mit 9 g Kupfer im Liter:

(X) durch Lösen von **4,5 kg Kupferdoppelsalz** in **100 l Wasser**

u. s. f., wobei bemerkt sei, dass man selten Veranlassung hat, über 9 g Kupfer pro Liter hinauszugehen.

Obgleich die aus den präparierten Kupfersalzen bereiteten Kupferbäder anfangs auch ohne weiteren Cyankaliumzusatz gut arbeiten, ziehen wir vor, per Liter Bad noch 2 g Cyankalium 99% zuzugeben und diesen Überschuss möglichst konstant zu erhalten.

Cyanidfreie Bäder. Von den vielen Vorschlägen zur Herstellung cyanidfreier Bäder seien nur einige erwähnt.

Roseleur empfahl für die Verkupferung von Zinkwaren ein Bad aus

(XI)		
	Wasser	**10 l**
	Weinstein, kalkfrei	**190 g**
	Kohlensaures Natron, kryst.	**425 g**
	Kupfervitriol	**190 g**
	Ätznatronlauge 16° Bé.	**3/4 l**

Behufs Bereitung des Bades werden der Weinstein und das kohlensaure Natron in 2/3 des Wassers, der Kupfervitriol in dem letzten Dritteil Wasser gelöst und beide Lösungen vermischt. Der ausfallende Niederschlag wird abfiltriert, in der Natronlauge gelöst und dem Filtrate hinzugefügt.

Dieses Bad arbeitet gut und kann Galvaniseuren, die ausschliesslich Zink zu verkupfern haben, empfohlen werden; wir sind aber auch für diesen Zweck stets mit Kupferbädern nach Formel III, IV, V u. a. sehr gut gefahren.

Weil erzielt einen Kupferniederschlag in einem Bade, welches aus einer Lösung von Kupfervitriol in einer alkalischen Lösung von weinsaurem Kali-Natron besteht. Ein solches Bad ist zusammengesetzt aus

(XII)		
	Wasser	**10 l**
	Weinsaurem Kali-Natron	**1500 g**
	Kupfervitriol	**300 g**
	Ätznatron, 60%	**800 g**

Der grosse Gehalt an Ätznatron bezweckt hauptsächlich das weinsaure Kupfer, welches in Wasser fast unlöslich ist, in Auflösung zu erhalten. Eine Eigentümlichkeit dieses Bades ist die, dass es gleichzeitig auf Eisen dekapierend wirkt, denn alkalisch-organische Lösungen bewirken eine Auflösung des Eisenoxydes, ohne das metallische Eisen selbst anzugreifen. Nach Weil lässt sich die Verkupferung in seinem Bade auf dreierlei Weise ausführen:

Entweder bringt man die Eisenwaren an Zinkdrähte gebunden oder in Berührung mit Zinkstreifen ins Bad; die Verkupferung erfolgt also durch Kontakt. Oder man bringt poröse Tonzellen in das die Ware enthaltende Bad, füllt diese mit Natronlauge, in welche man Zinkplatten, die mit den Warenstangen verbunden sind, eintauchen lässt; in diesem Falle bildet das Arrangement ein Element, bei dem sich durch Auflösung des Zinks in der Natronlauge Strom erzeugt, welcher die Zersetzung der Kupferlösung und den Niederschlag bewirkt. Die Natronlauge wird, sobald sie mit Zink gesättigt ist, unwirksam und kann nach Weils Vorschlag durch Zugabe von Schwefelnatrium, welches das gelöste Zink als Schwefelzink abscheidet, regeneriert werden. Die dritte Methode der Verkupferung mit diesem Bade besteht in der Anwendung des Stromes der Batterie oder der Dynamomaschine, in welchem Falle natürlich auch Kupferanoden zur Anwendung kommen müssen. Je nach der in Anwendung kommenden Weise vollzieht sich die Verkupferung in kürzerer oder längerer Zeit. Bei der Kontaktverkupferung waren nach unseren Versuchen zur Erzielung eines einigermassen starken Niederschlages mindestens sechs Stunden erforderlich und bei Anwendung eines von einer äusseren Stromquelle erzeugten Stromes konnten wir den cyanidhaltigen Bädern gegenüber keinen Vorteil konstatieren, es sei denn, dass man den Vorteil darin suche, ein cyankaliumfreies und daher giftfreies Bad zu verwenden.

Die Gefährlichkeit der cyanidhaltigen Bäder wird aber von den Laien gewöhnlich stark überschätzt und wenn wir auch durchaus nicht einem leichtsinnigen und sorgenlosen Umgang mit solchen Bädern das Wort reden möchten, so ist doch faktisch eine Gefahr für den gewissenhaften und denkenden Galvaniseur ganz ausgeschlossen.

Ein anderes, von Walenn empfohlenes Kupferbad besteht aus einer Lösung von gleichen Teilen neutralem weinsauren Ammoniak und Cyankalium, in der 3—5 % Kupfer (als schwefelsaures Kupferoxyd oder feuchtes Kupferoxydhydrat) gelöst sind. Dieses Bad, welches also als ein gemischtes Bad aufzufassen ist, insofern es sowohl Cyankalium als organische Verbindungen enthält, ist bei Gebrauch auf ca. 60° C. zu erwärmen.

Das von Gauduin vorgeschlagene Kupferbad, bestehend aus einer Lösung von oxalsaurem Kupfer mit oxalsaurem Ammoniak und freier Oxalsäure, scheint den elektrolytischen Methoden von Prof. Classen seinen Ursprung zu verdanken. Fontaine behauptet, dass das auf 60—65° C. erwärmte Bad gut arbeitet.

Von anderen cyanidfreien Kupferbädern, den sogen. sauren Kupferbädern wird im Kapitel „Galvanoplastik“ die Rede sein.

Wannen für cyankalische Kupferbäder. Diese Art Kupferbäder dürfen nicht in ausgepichte Holzwannen gefüllt werden, da die Pechschicht allmählich aufgelöst und hierdurch das Bad verdorben wird. Man verwendet für kleinere Bäder Steinzeug- oder emaillierte Eisenwannen, für grössere Bäder Bassins aus Backsteinen in Cement gemauert, oder eiserne Reservoirs, die mit einer 20 mm starken Cementschicht ausgekleidet sind. Auch Holzwannen mit Celluloïdauskleidung sind recht brauchbar. Wir haben ohne Nachteile für grosse cyankaliumhaltige Bäder ausgebleite Holzwannen verwendet; ein sich auf dem Blei bildender geringer Belag von Cyanblei ist in Cyankalium unlöslich und selbst wenn geringe Mengen Cyanblei durch Anwesenheit organischer Salze im Bade zur Lösung kommen sollten, findet eine Abscheidung von Blei neben Kupfer auf den Kathoden nicht statt.

Kupfer-Anoden. Als solche verwendet man am besten ausgeglühte Bleche aus reinstem Kupfer von 3—5 mm Stärke, die man in verdünnter Schwefelsäure einige Zeit gebeizt und dann gekratzt hat um die Oberfläche metallisch rein herzustellen.

Die Anodenfläche soll möglichst gross sein, mindestens so gross wie die im Bade hängende Warenfläche. Wir bevorzugen die Anodenstangen ihrer ganzen Länge nach mit Anoden vollzuhängen, weil bei kleiner Anodenstromdichte die sogleich zu besprechenden Störungen durch Bildung eines starken Belags geringer sind.

In allen cyankaliumhaltigen Kupferbädern belegen sich die Anoden in verhältnismässig kurzer Zeit mit einem grünlich-grauen Schlamme, der ein basisches Kupfercyanür und grösstenteils löslich in überschüssigem Cyankalium ist. Eine starke Schlammbildung an den Anoden zeigt an, dass es dem Bade an Cyankalium fehlt und ist dann ein Zusatz desselben geboten.

Ausser diesem Belage von Kupfercyanür kann sich auch ein braunes, auf der Anode sehr fest haftendes Häutchen aus Paracyan bilden, welches durch Cyankalium nicht zu entfernen ist, sondern durch scharfes Kratzen oder Abscheuern mit Bimsstein beseitigt werden muss. Bei Verkupferung mit hohen Anodenstromdichten, also bei kleinen Anodenflächen und gleichzeitigem Mangel an Cyankalium kann der Belag so stark werden, dass kein Strom mehr ins Bad eintreten kann und folglich sich kein Niederschlag bildet. Und

selbst bei genügendem Überschusse des Bades an Cyankalium kann diese Erscheinung auftreten, weil das durch hohe Stromdichten an der Anode reichlich gebildete Cyanür nicht schnell genug vom Cyankalium gelöst werden kann. In solchem Falle muss man ebenfalls zum Abscheuern der Anoden seine Zuflucht nehmen und dann die Anodenflächen vergrössern. Die Kupferanoden werden am besten mittels breiter, an die Anoden angenieteter Kupferstreifen an die Anodenstangen aufgehängt.

Ausführung des Verkupferns. Alle allgemeinen Regeln, die für das Vernickeln gelten, sind auch beim Verkupfern zu beachten, also nächst der geeigneten Zusammensetzung des Kupferbades, eine richtige Wahl der Anoden zu treffen, Entfettung und Dekapierung sorgfältig auszuführen und für die geeignete Stromstärke zu sorgen.

In den cyanidhaltigen Kupferbädern erzeugt ein zu grosser Überschuss an Cyankalium wohl eine Entwickelung von Wasserstoffbläschen an den Waren, liefert aber entweder keinen oder einen nur schwachen, leicht abblätternden Kupferniederschlag. Zeigt sich diese Erscheinung nach einem Zusatze von Cyankalium, so muss der übermässige Überschuss durch Zugabe eines Kupfersalzes, am besten von Kupfercyanürcyanid beseitigt werden; zu diesem Zwecke reibt man dieses mit einer geringen Menge Kupferbad in einem nicht zu kleinen Porzellanmörser zu einem dünnflüssigen Brei und gibt diesen in das Bad unter fleissigem, länger fortzusetzenden Umrühren. Nach dem jedesmaligen Zusatze prüft man, ob ein eingehängtes Objekt sich schnell und regelmässig verkupfert und wiederholt den Zusatz von Kupfercyanid, wenn dies noch nicht der Fall ist, bis das Bad tadellos und regelrecht funktioniert.

Andererseits kann aber auch mangels genügenden Zusatzes von Cyankalium der Niederschlag ausbleiben, was sich schon durch starke Schlammbildung an den Anoden und durch Auftreten einer lichtblauen Färbung der Flüssigkeit zu erkennen gibt, und ein anderer Grund kann der sein, dass der Metallgehalt des Bades zu gering geworden ist. Während im ersten Falle ein geringer Zusatz von 1—2 g Cyankalium per Liter allein das Bad zum regelrechten Niederschlagen veranlasst, ist im zweiten Falle die Zugabe einer Lösung von Cyankupfer in Cyankalium erforderlich, um den Metallgehalt des Bades zu erhöhen, und man wird stets gut tun, gleichzeitig mit der Cyanmetalllösung auch etwas kohlensaures und doppeltschwefligsaures Natron hinzuzufügen. Statt sich eine Lösung von Cyankupfer in Cyankalium herzustellen, kann man besser das

aus den chemischen Fabriken zu beziehende krystallisierte Cyankupferkalium verwenden und dieses in warmem Wasser lösen.

Es ist die Ansicht verbreitet, dass die zu verkupfernden Waren keiner sehr sorgfältigen Reinigung und Dekapierung vor dem Galvanisieren bedürften, weil das cyankaliumhaltige Kupferbad oder auch die Kupferbäder mit alkalisch-organischen Verbindungen die Reinigung und die Dekapierung in genügender Weise selbst bewirken. Diese Ansicht ist indessen in der Hauptsache falsch; das Cyankalium des Bades bewirkt allerdings die Auflösung einer etwa vorhandenen Oxydschicht, den Anlauf bei Kupfer und dessen Legierungen, löst aber nur unvollkommen das Fett, welches auf den Gegenständen meist vorhanden ist, und es ist deshalb die gründlichste Entfettung ebenso sehr beim Verkupfern anzuraten wie beim Vernickeln; ebenso wenig verlasse man sich auf die dekapierende Wirkung des Bades, sondern bewirke dies separat kurz vor dem Einhängen ins Bad. Das Entfetten und Dekapieren für den Verkupferungsprozess wird nach den Seite 209 u. ff. gegebenen Vorschriften ausgeführt.

Das Einhängen der Waren geschieht unter der gleichen Vorsicht, die wir beim Vernickeln besprochen haben, ebenso gelten auch die dort niedergelegten Vorschriften für eine zweckmässige Anordnung der Anoden u. s. w. für das Verkupfern. Da das Kupferbad besser leitet, als Nickelbäder, so kann die Entfernung zwischen Anoden und Waren nötigenfalls etwas grösser sein.

Die ins Kupferbad eingehängten Waren müssen sich nach einigen Minuten vollkommen mit Kupfer überzogen zeigen, wenn das Bad und die Anodenverhältnisse in Ordnung, der Strom richtig reguliert ist. Man entfernt die Waren nach 5—10 Minuten aus dem Bade, um sie mit einer nicht zu harten Messingkratzbürste zu kratzen, wobei der Niederschlag sich überall dauerhaft und festsitzend erweisen muss. Fehlerhafte Stellen kratzt man besonders tüchtig, entfettet und dekapiert nochmals und bringt die Ware ins Bad zurück.

Soll recht solid und stark verkupfert werden, so bleiben die Waren im Bade, bis der anfängliche Glanz und rote Ton der Verkupferung verschwunden und in ein mattes missfarbiges Braun übergegangen sind; in diesem Stadium kratzt man die Waren von neuem durch, bis sie wieder Glanz und rote Kupferfarbe zeigen. Dabei benetzt man vorteilhaft die Waren mit Weinsteinwasser, und bringt zum drittenmale ins Kupferbad, bis der missfarbig matte Ton sich abermals zeigt. Die Ware wird nun mit feinen Stahldrahtbürsten, oder

Neusilberbürsten, besser noch mit Kupferdrahtbürsten, da Messing dem Niederschlage einen gelblichen Schein erteilt, blank gekratzt, in mehreren reinen Wässern abgespült, in heisses Wasser getaucht, in Sägespänen und zuletzt bei hoher Temperatur im Trockenschrank scharf ausgetrocknet.

Eine ganz besondere Sorgfalt ist auf das gute Waschen der verkupferten Waren zu verwenden, denn bleibt in Vertiefungen oder Poren von dem cyanidhaltigen Bade etwas zurück, so treten bald an jenen Stellen kleine dunkle, runde Flecke auf, die entweder gar nicht oder schwer zu entfernen sind und glaubt man dieselben beseitigt zu haben, so sieht man sie nach kurzer Zeit sich von neuem bilden. Ganz besonders häufig zeigt sich diese Fleckenbildung bei verkupfertem (wie auch vermessingtem) Zink- und Eisenguss, die ja porenfrei nicht herzustellen sind, und wir haben folgendes Verfahren zur Verhütung der Flecken eingeschlagen und bewährt gefunden. Das Bestreben nach dem Verkupfern und beendeten Kratzen muss dahin gehen, das cyanidhaltige Bad aus allen Poren zu entfernen; durch Spülen in vielen Wässern, selbst bei stundenlangem Liegenlassen im fliessendem Wasser ist noch keine Gewähr geboten, dass alle Spuren entfernt sind, man muss die Waren in ein schwach saures Bad bringen, welches die cyankaliumhaltige Flüssigkeit zersetzt. Hierzu eignet sich eine Mischung von 1 T. Essigsäure und 50 T. Wasser, in der man die Ware 3—5 Minuten liegen lässt, worauf man sie abspült und dann für einige Minuten in eine dünne Kalkmilch taucht; es folgt dann ein gründliches Abspülen und Trocknen der Waren und man wird bei derart behandelten verkupferten Gusswaren die Fleckenbildung, das sogenannte Austreten, in den meisten Fällen vermieden sehen.

O. Schulz liess sich folgendes Verfahren, die in den Poren befindliche Salzlösung zu entfernen und dadurch die Fleckenbildung zu vermeiden, patentieren: Man legt die Metallgegenstände nach dem Galvanisieren in einen luftdicht zu verschliessenden Raum, macht diesen durch Einleiten von stark gespannten Wasserdämpfen und mittels der Luftpumpe luftleer und spritzt auf die Metallgegenstände Wasser. Durch diese Behandlung im Vakuum tritt die in den Poren befindliche Flüssigkeit an die Oberfläche und das eingespritzte Wasser nimmt die Salzlösung fort; es ist erforderlich, das Evakuieren und Einspritzen von Wasser abwechselnd öfters zu wiederholen.

Nach dem Trocknen poliert man den Kupferniederschlag, sofern er Hochglanz zeigen soll, auf weichen Scheiben aus feinem

Flanell, die man trocken an Wiener Kalk ablaufen lässt; als vorzügliches Poliermittel für Kupfer und alle weichen Metalle eignet sich auch das Polierrot FFF des Handels, bez. die Polierkomposition Jx oder W.

Wie bekannt, oxydiert sich schon massives Kupfer in feuchter Luft sehr rasch und dies ist in noch höherem Grade der Fall bei dem auf galvanischem Wege hergestellten Kupferniederschlage. Es ist daher ein unabweisbares Bedürfnis, die verkupferten Waren, sofern sie nicht mit einem anderen, inoxydablen Metall noch überzogen werden sollen, mit einem farblosen, ganz klaren, durchsichtigen Lacküberzug zu versehen (s. Lackieren).

Es kommt häufig vor, dass schwach verkupferte (und auch schwach vermessingte) Waren, besonders Zinkartikel, nach kurzer Zeit wieder ganz weiss werden und dann von einem Niederschlage nichts mehr zu erkennen ist. Es beruht dies auf dem Eindringen des Niederschlages in das Grundmetall, wie dies bereits Seite 220 erwähnt worden ist. Man suche nicht die Abhilfe dagegen im Lackieren der Waren, denn auch unter der Lackschicht verschwindet der Niederschlag; das einzige Mittel gegen diese Erscheinung ist die Herstellung eines stärkeren Niederschlages.

Wenn die verkupferten Waren mit einem anderen Metall überzogen werden sollen, so unterlässt man das Trocknen derselben und bringt sie direkt nach sorgfältigem Abspülen in das entsprechende galvanische Bad, resp. in die Quickbeize, wenn vorher, wie beim Versilbern, ein Verquicken stattfinden muss. In solchen Fällen, wo der Kupferniederschlag nur als vermittelndes Glied zur Aufnahme des weiteren Metallüberzuges dient, braucht man nicht so stark zu verkupfern, wie es durch das dreimalige oben beschriebene Behandeln der Waren im Bade geschieht. Es genügt hierfür in allen Fällen ein Vorverkupfern von 5—10 Minuten, dem das Kratzen folgt, um sich von der Haftbarkeit des Niederschlages und von der allseitigen Deckung des Grundmetalls zu überzeugen und ein nochmaliges Einhängen ins Bad für 15—20 Minuten bei schwachem Strome.

Bei Verkupferung der Zink- und Eisenbleche behufs der darauffolgenden Vernickelung entfernt man die Bleche aus dem Bade nach 3—5 Minuten, jedenfalls noch mit ihrem Glanze, und es unterbleibt bei diesen Blechen das Kratzen; zur Verkupferung solcher Bleche ist pro Quadratdecimeter eine Stromdichte von 0,5 A. bei 3,5—4 V. Spannung erforderlich.

Die Behandlung der Kupferbäder, wenn sie träge verkupfern oder sonst abnorme Erscheinungen zeigen, ist bereits oben besprochen worden.

Wenn, wie es öfters geschieht, zur Erhöhung des Metallgehaltes statt einer Lösung von kryst. Cyankupferkalium in Wasser, eine solche durch Lösen von Cupron in Cyankalium erzeugte Flüssigkeit verwendet wird, so vergesse man nicht, auch die entsprechende Menge doppeltschwefligsaures Natron zuzufügen, um das gebildete Ätzkali in schwefligsaures Kali umzuwandeln.

Alle auf Seite 212—222 für galvanische Bäder im allgemeinen gegebenen Regeln sind auch für die Kupferbäder zu beachten.

Im Laufe der Zeit werden die cyankalischen Kupferbäder infolge Zersetzung des Cyankaliums und dadurch entstehende Anhäufung von kohlensaurem Alkali und anderen Umsetzungsprodukten dick, wozu auch die Zusätze beim Auffrischen ihr Teil beitragen. Während die normale Schwere der frisch bereiteten Kupferbäder je nach ihrer Zusammensetzung 5 bis 7° Bé beträgt, zeigen Bäder nach mehrjährigem starken Betriebe 11° Bé und mehr. Wir fanden des öfteren, dass die Verkupferung sich in solchen „dick" gewordenen Bädern nicht gut vollzog, weniger gut haftete und nicht die brillante Farbe des Kupfers aus neuen Bädern zeigte. Hiergegen gibt es nur ein Mittel und dies ist die Verdünnung mit Wasser auf 6 bis 7° Bé und Erhöhung des Metallgehaltes durch Zugabe einer höchst konzentrierten Lösung von Cyankupferkalium und Zersetzung des kohlensauren Alkalis oder doch eines grossen Teils desselben durch Einleiten von schwefliger Säure in das Bad, oder Auflösen von doppeltschwefligsaurem Natron in demselben.

Massenverkupferung kleiner Gegenstände. Sollen kleine Artikel in Sieben verkupfert werden, so sind die Kupferbäder am besten heiss zu verwenden, wodurch allerdings ein wesentlich grösserer Konsum an Cyankalium als in kalten Bädern entsteht; die bei der Massenvernickelung gegebenen Fingerzeige betreffs der Apparatur gelten auch für die Verkupferung.

Sind sehr grosse Mengen kleiner Artikel fortlaufend zu verkupfern, so leistet auch hier der Schaukelapparat (S. 273) vortreffliche Dienste und gestattet, da er fast keine Wartung erfordert, die Verkupferung ohne grosse Kosten auszuführen.

Das **Einlegen** von Vertiefungen mit Schwarz, wie es für manche verkupferte Kunstgussartikel beliebt wird, kann auf verschiedene Weise geschehen und hat fast jeder Galvaniseur sein

eigenes Verfahren. Einige schwärzen den Grund durch Einpinseln mit einer Mischung aus Spirituslack mit Russ und Graphit, andere nehmen Terpentinöl mit Russ und einigen Tropfen Kopallack. Wir fanden am geeignetsten einen dünnflüssigen Nigrosinlack, Mattschwarzlack. Ist der Lack trocken, so reinigt man die erhabenen Stellen, welche die Kupferfarbe zeigen sollen, mit einem mit Spiritus bez. Benzol befeuchteten Leinwandläppchen.

Auf galvanischem Wege kann man die verkupferten Gegenstände schwarz einlegen, wenn man sie nach gründlicher Entfettung und Dekapierung in einem der unter „Arsenniederschläge" beschriebenen Bädern mit Arsen bez. mit Grauglanzoxyd überzieht und nach dem Trocknen in heissem Wasser und Sägespänen die Flächen und Profile, welche verkupfert erscheinen sollen, durch Polieren auf Filzscheiben vom Überzuge befreit. Will man dieses Durchpolieren des Niederschlages vermeiden, so kann man die Partien, welche nicht schwarz erscheinen sollen, vorher mit Decklack überziehen und dann auf die freigebliebenen Stellen Arsen niederschlagen.

Verkupfern durch Kontakt und durch Ansieden siehe Kontaktgalvanisierungen.

Färben, Patinieren, Oxydieren des Kupfers s. d. bes. Kapitel.

Untersuchung der cyankaliumhaltigen Kupferbäder.

Wir haben im vorstehenden bereits mehrere charakteristische Merkmale angegeben, welche zur qualitativen Beurteilung dieser Bäder dienen. Wie alle cyankalischen Bäder erleiden sie durch die Zersetzung des Cyankaliums, welches durch die Kohlensäure der Luft in kohlensaures Kalium und Cyanwasserstoff, spontan auch in Ammoniak und ameisensaures Kalium umgewandelt wird, allmählich weitgehende Veränderungen ihrer ursprünglichen Zusammensetzung. Der Strom zerlegt ebenfalls das Cyankalium, es bildet sich unter Wasserzersetzung Ätzkali, welches durch die Kohlensäure der Luft allmählich in Potasche übergeführt wird, während Cyan- und Wasserstoffgas entweichen, und unter gewissen Bedingungen findet ferner eine Oxydation des Cyankaliums zu cyansaurem Kali statt.

Der für die gute Funktion des Kupferbades erforderliche Cyankaliumüberschuss wird daher allmählich aufgezehrt, das anfängliche weingelbe Bad nimmt eine bläuliche Farbe an und liefert dann keinen guten Niederschlag mehr. Sodann löst sich aber auch von den Anoden nicht die gleiche Menge Kupfer auf, welche dem Bade durch

den Niederschlag entzogen wird, und es kann sich daher neben der Bestimmung des freien Cyankaliumgehaltes die Bestimmung des Kupfergehaltes des Bades zeitweilig nötig machen. Eine Bestimmung des im Bade gebildeten kohlensauren Kalis (Potasche) und dessen Entfernung, bez. Umwandlung in Cyankalium durch Zugabe der entsprechenden Menge Cyanbariumlösung, wie dies beim Silberbade besprochen werden wird, möchten wir aus dem Grunde nicht empfehlen, weil diese Bestimmung in Kupferbädern, welche schwefligsaure Salze enthalten, und dies ist meistens der Fall, umständlich ist, und weil die Anhäufung der Potasche in Kupferbädern nicht die gleichen Übelstände zeitigt, wie in Silberbädern; ist aber wirklich ein Kupferbad nach jahrelangem Betriebe infolge hohen Gehaltes an Potasche dick geworden, so ist dasselbe ohne erhebliche Kosten ganz zu erneuern, oder will man dies nicht, durch Verdünnung mit Wasser und Erhöhung des Kupfer- und Cyankaliumgehaltes zu regenerieren.

Wir werden daher nachstehend nur die Bestimmung des freien (d. h. nicht an Kupfer gebundenen) Cyankaliums und des Kupfers besprechen.

Cyankaliumbestimmung. Diese wird am schnellsten und besten durch Titration mit einer Zehntel-Normalsilbernitratlösung ausgeführt. Silbernitrat und Cyankalium bilden salpetersaures Kali und unlösliches Cyansilber, welches letztere sich so lange zu Cyansilberkalium wieder auflöst, als noch freies Cyankalium vorhanden ist. Da im Cyansilberkalium zwei Moleküle Cyan enthalten sind, so entspricht 1 Molekül Silbernitrat 2 Molekülen Cyankalium, und 1 ccm Zehntel-Normalsilbernitratlösung, welcher 0,0108 g Silber enthält, entspricht 0,013 g Cyankalium.

Man misst mittels Pipette 5 ccm Kupferbad in ein Becherglas, welches ca. $^1/_4$ l fasst, verdünnt mit ca 150 cm Wasser, gibt einen oder zwei Tropfen einer gesättigten Kochsalzlösung zu und lässt aus der Bürette bei beständigem Umrühren der Flüssigkeit im Becherglase so lange Silberlösung zufliessen, als sich der gebildete Niederschlag rasch löst.

Geht die Lösung träger von statten, so gibt man immer rührend, tropfenweise die Silberlösung zu und wartet mit dem Zusatze eines neuen Tropfens, bis die Flüssigkeit wieder klar geworden. Tritt das Klarwerden der Flüssigkeit nach dem letzten Tropfen nicht ein, zeigt die Flüssigkeit im Becherglase eine leichte Trübung, welche nicht verschwindet, so ist kein freies Cyankalium mehr vorhanden. Multipliziert man die verbrauchten ccm Zehntel-Normalsilbernitratlösung mit 2,6, so erhält man den Gehalt an Cyankalium pro Liter Kupferbad.

Es seien beispielsweise für 5 ccm Bad 8,2 ccm Silberlösung gebraucht worden, so enthält 1 l des Bades $8{,}2 \times 2{,}6 = 21{,}32$ g freies Cyankalium; denn 1 ccm Silberlösung entspricht 0,013 g Cyankalium, also 8,2 ccm $= 8{,}2 . 0{,}013 = 0{,}1066$ g, woraus sich berechnet

$$5 : 0{,}1066 = 1000 : x$$
$$x = 21{,}32 \text{ g.}$$

Hat man nun den Anfangsgehalt des frisch bereiteten Bades an freiem Cyankalium bestimmt, so ergiebt die spätere Bestimmung des Cyankaliums das eingetretene Manko. Es ist nun aber zu beachten, dass anscheinend das durch Zersetzung des Cyankaliums gebildete ameisensaure Kali bis zu einem gewissen Grade die Rolle des Cyankaliums vertreten kann, zwar nicht insofern, als es zur Auflösung der Anoden beiträgt, wohl aber den Leitungswiderstand des Bades veringert. Würde man daher das gefundene Manko an Cyankalium durch Zugabe einer gleich grossen Menge neuen Cyankaliums ersetzen, so liegt die Gefahr nahe, dass hierdurch zuviel dieses Salzes in das Bad käme, dieses zu leicht leiten würde, wodurch sich dann der Niederschlag überstürzt und weniger gut haftend ausfällt.

Es zeigt sich deutlich, dass die analytischen Bestimmungsmethoden allein nicht hinreichen, um uns die Möglichkeit zu geben, cyankalische Bäder ganz konstant zu erhalten, und dass praktische Erfahrungen und gute Beobachtungsgabe hinzutreten müssen, wenn man die Resultate der Analyse zur Korrektur der Bäder verwendet. Das gebildete ameisensaure Kalium lässt sich weder aus dem Bade wegschaffen, noch lässt es sich quantitativ bestimmen und da wir seine Wirkung im Bade nicht genau kennen, so lässt sich aus den gemachten praktischen Erfahrungen nur entnehmen, dass unter normalen Verhältnissen das gefundene Manko an freiem Cyankalium in einem Kupferbade nur etwa zu 60% durch Zusatz von reinem Cyankalium ersetzt werden darf.

Kupferbestimmung. Diese lässt sich auf elektrolytischem, wie auch auf titrimetrischem Wege ausführen.

Zur Kupferbestimmung mittels Elektrolyse misst man 10 ccm des Kupferbades mit der Pipette ab und lässt sie in eine ca. 150 bis 200 ccm fassende Porzellanschale fliessen. Man setzt 10 ccm starke reine Salzsäure hinzu, bedeckt die Schale mit einem Uhrglase und erhitzt auf dem Wasserbade. Nach beendeter Gasentwickelung nimmt man das Uhrglas vorsichtig ab, spült anhaftende Tropfen mit wenig destilliertem Wasser in die Schale und verdampft

den Inhalt der letzteren fast zur Trockne. Nun gibt man etwa 1 ccm starke Salpetersäure hinzu, schwenkt die Schale, damit alle Teile des Rückstandes von der Säure benetzt werden, erwärmt noch kurze Zeit und fügt dann 30 ccm verdünnter reiner Schwefelsäure (1 T. Schwefelsäure: 2 T. Wasser) zu, mit welcher der Inhalt der Schale so lange erwärmt wird, bis jeder Geruch nach Salz- und Salpetersäure verschwunden ist. Nun giesst man die schwefelsaure Kupferlösung in die zur Elektrolyse dienende Platinschale, spült die Porzellanschale mit destilliertem Wasser rein aus, diese Waschwässer ebenfalls in die Platinschale bringend, füllt letztere bis auf 1 cm vom Rande mit Wasser auf, gibt 2 ccm reine konzentrierte Salpetersäure hinzu und elektrolysiert mit einer Stromstärke von $ND_{100} =$ 1 Amper, d. h. von 1 Amper auf 100 qcm Fläche der als Kathode dienenden Platinschale.

Das Kupfer scheidet sich an der mit dem negativen Pole der Stromquelle verbundenen Platinschale mit hochroter Farbe festhaftend ab und man erkennt die Beendigung der Kupferabscheidung daran, dass ein schmales, in die Platinschale eingehängtes Streifchen Platinblech nach 15 Minuten keine Spur von Verkupferung zeigt; oder daran, dass einige Tropfen der Lösung mit einem Tropfen gelber Blutlaugensalzlösung auf einen weissen Porzellanteller zusammengebracht, keine Rotfärbung hervorbringen.

Ist auf die eine oder andere Weise die vollständige Abscheidung des Kupfers erwiesen, so wäscht man die Platinschale ohne Stromunterbrechung (siehe Seite 296) aus, entfernt das Wasser durch Ausschwenken der Schale mit absolutem Alkohol, verdrängt diesen durch Äther, trocknet kurze Zeit im Luftbade bei 100° C. und wiegt die Schale und Kupferniederschlag. Nach Abzug der Tara der Schale ergibt sich das Gewicht des Kupferniederschlages und dieses mit 100 multipliziert, ergibt, da 10 ccm Bad elektrolysiert wurden, den Kupfergehalt in Grammen in 1 l Bad.

Die titrimetrische Bestimmung des Kupfers beruht darauf, dass eine Lösung von Kupfervitriol oder Kupferchlorid mit Jodkalium Kupferjodür bildet, während gleichzeitig freies Jod entsteht und zwar entspricht ein Atom freigewordenes Jod einem Molekül Kupfersalz. Dieses freie Jod wird mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natrium von bekanntem Gehalte durch Titration bestimmt und aus den verbrauchten Kubikcentimetern der Lösung wird der Kupfergehalt berechnet. Zur Erkennung der Endreaktion benutzt man die blaue Färbung, welche entsteht, wenn Stärkelösung mit freiem Jode

in Verbindung tritt. Es ist erforderlich eine Zehntel-Normaljodlösung, die im Liter genau 12,7 g resublimiertes Jod in Jodkalium gelöst enthält und eine Zehntel-Normallösung von unterschwefligsaurem Natrium, von der 10 ccm mit Wasser verdünnt und mit etwas Stärkelösung versetzt genau 10 ccm Jodlösung gebrauchen müssen, um eine bleibende Blaufärbung durch Bildung von Jodstärke zu geben.

Man verfährt nun folgendermassen: 10 ccm des Kupferbades werden, wie bei der elektrolytischen Bestimmung angegeben, in einer Porzellanschale mit 10 ccm starker Salzsäure erhitzt, fast zur Trockne verdampft und mit 1 ccm starker Salpetersäure und 2 ccm Salzsäure bis zur gänzlichen Entfernung der Salpetersäure auf dem Wasserbade erwärmt. Der Rückstand wird unter Zusatz von etwas verdünnter Salzsäure in Wasser gelöst. Die klare Lösung gibt man in ein 100 ccm fassendes Masskölbchen, spült die Schale mit Wasser nach, neutralisiert die freie Säure durch Zugabe von verdünnter Natronlauge, bis sich eben ein Niederschlag von bläulichem Kupferhydroxyd auszuscheiden beginnt, welcher auch bei kräftigem Umschütteln nicht verschwindet. Nun gibt man tropfenweise verdünnte Salzsäure zu, bis der Niederschlag eben gelöst ist, füllt das Kölbchen bis zur Marke (100 ccm) mit destilliertem Wasser auf und mischt durch längeres Schütteln. Von dieser Lösung pipettiert man 10 ccm in ein 100 ccm fassendes Stöpselglas (mit Glasstöpsel), gibt 10 ccm einer 10%igen Jodkaliumlösung zu, verdünnt mit etwas Wasser und lässt das verschlossene Glas 10 Minuten stehen. Hierauf setzt man aus einer Bürette von der Zehntel-Normallösung von unterschwefligsaurem Natrium so lange zu, bis die Jodlösung farblos geworden ist und lässt noch einige Kubikcentimeter mehr zufliessen. Nun fügt man dem Inhalte des Kölbchens einige Tropfen Stärkelösung zu und lässt aus einer zweiten, die Zehntel-Normaljodlösung enthaltenden Bürette solange Jodlösung zufliessen, bis eben Blaufärbung eintritt. Zieht man die hierzu verbrauchten Kubikcentimeter Jodlösung von den verbrauchten Kubikcentimeter Lösung von unterschwefligsaurem Natrium ab, so erfährt man, wie viele Kubikzentimeter der letztgenannten Lösung zur Bindung des durch Wechselwirkung zwischen Kupferlösung und Jodkaliumlösung frei gewordenen Jodes verbraucht sind. Da 1 ccm einer Lösung von unterschwefligsaurem Natrium, welche der Zehntel-Normaljodlösung gleichwertig ist, 0,0063 g Kupfer entspricht, so ist, da 1 ccm Bad zur Titration gelangte, die ermittelte Kubikcentimeterzahl mit 6,3 zu multiplizieren, um den Kupfergehalt per Liter Kupferbad zu erhalten.

Angenommen, es seien zu 10 ccm der mit Jodkalium versetzten Kupferlösung 2,8 ccm Lösung von unterschwefligsaurem Natrium gesetzt, und zum Zurücktitrieren des Überschusses seien 0,7 ccm Jodlösung bis zum Auftreten der Blaufärbung erforderlich gewesen, so ist 2,8—0,7=2,1 ccm verbraucht worden. Diese mit 6,3 multipliziert ergeben den Gehalt des Bades an Kupfer zu 13,3 g im Liter.

Hat man nun auf eine oder die andere Weise ein durch den längeren Betrieb verursachtes Manko an Kupfer gegen den Anfangsgehalt des Bades festgestellt, so ist es leicht, durch Zugabe von krystallisiertem Cyankupferkalium den Kupfergehalt wieder zum ursprünglichen zu erhöhen. Das reine Cyankupferkalium enthält ca. 30% Kupfer.

Angenommen, das Bad habe nach dessen Anfertigung im Liter 15 g Kupfer enthalten, und die Analyse habe festgestellt, dass es nur noch 13,3 g im Liter enthalte, so ist also ein Manko von 1,7 g Kupfer per Liter zu ersetzen. Da 100 g Cyankupferkalium 30 g Kupfer enthalten, so entspricht 1,7 g Kupfer nach dem Ansatz

$$30:100 = 1,7:x$$
$$x = 3,57$$

also 3,57 g Cyankupferkalium, die für jedes Liter des Kupferbades in diesem einfach aufzulösen sind. Man wird gut tun, in dem zum Verstärken des Kupferbades dienenden Cyankupferkalium nach der oben angegebenen Weise den Kupfergehalt nach vorhergegangener Zerstörung der Cyanverbindungen elektrolytisch zu bestimmen, damit die richtige Menge des Salzes zugefügt werde, falls letzteres einen geringeren Gehalt an Kupfer haben sollte.

Vermessingung.

Messing ist eine Legierung von Kupfer und Zink, deren Farbe sich nach den quantitativen Mischungsverhältnissen beider Metalle richtet. Die unter dem Namen gelbes Messing, rotes Messing oder Rotmessing (Rotguss, Similor, Tombak) vorkommenden Legierungen bestehen im wesentlichen aus Kupfer und Zink, während die als Glockenmetall, Kanonenmetall und die Bronzen der Alten bezeichneten Legierungen aus Kupfer und Zinn zusammengesetzt sind. Die Bronzen der Neuzeit enthalten Kupfer, Zink und Zinn.

Das Verhalten des Messings gegen Säuren ist fast dasselbe wie das des Kupfers; es oxydiert sich weniger leicht an der Luft, ist härter als Kupfer, hämmerbar und lässt sich leicht auswalzen, sowie zu Draht ziehen.

Messingbäder. Unserm Plane gemäss werden wir auch hier nur die bewährtesten Vorschriften ausführlich anführen und neuere Vorschläge kritisch beleuchten, wenn sich dieselben gegenüber den älteren als Verbesserungen nicht kennzeichnen lassen.

Es existieren eine grosse Masse Rezepte, die so auffallende Verschiedenheit in den Verhältnissen der beiden Metalle zeigen, dass auch der Laie auf den ersten Blick das fragwürdige Resultat herausfinden müsste, wenn er sich solche Vorschriften näher ansieht. So z. B. empfehlen Russell und Woolrich ein Bad, in dem die Menge des Kupfersalzes zum Zinksalze sich wie 10:1 verhält, andere Autoren Verhältnisse von 1 Kupfer:8 Zink (Heeren), 1 Kupfer: 2 Zink (Salzède, Bruel), 2 Kupfer:1 Zink (Newton) und man ersieht hieraus, wie ganz verschieden die Ansichten über die geeignete Zusammensetzung der Messingbäder sind. Es dürfte einem Galvaseur, der alle Verhältnisse und die Wirkung der Stromstärke kennt, möglich sein, auch aus Bädern, die solche abnorme Mischungsverhältnisse, wie die nach Vorschriften von Russel, Heeren u. A. zusammengesetzten zeigen, einen Messingniederschlag zu erhalten; aber wie vielen Verhältnissen dabei Rechnung getragen werden muss, werden wir später kennen lernen und sind mit Roseleur der Ansicht, dass ein Messingbad, welches Kupfer- und Zinksalz in nahezu gleichen Verhältnissen enthält, das geeignetste und am wenigsten Störungen unterworfene ist. Ein Messingbad ist als ein Gemisch aus Lösungen von Cyankupfer und Cyanzink in Cyankalium zu betrachten; die primär an der Kathode abgeschiedenen Kaliumjonen, bez. Natriumjonen reduzieren das Cyankupferkalium unter Abscheidung von Kupfer leichter als das Zinkdoppelsalz und hieraus resultiert, dass bei geringer Stromdichte rötere kupferreiche Niederschläge erhalten werden, bei grösserer Stromdichte dagegen gelbere zinkreiche Niederschläge. Es ist daher eine richtige Stromregulierung Hauptbedingung zur Erzielung guter gelber Messingniederschläge.

Für alle Bäder, welche mehr als ein Metall in Lösung enthalten, gilt die Regel, dass das weniger positive Metall zuerst niedergeschlagen wird; im Messingbade ist Kupfer das negative, Zink das positive Metall und es schlägt deshalb ein schwächerer Strom mehr Kupfer nieder, der Niederschlag wird deshalb röter, während

umgekehrt ein kräftiger Strom neben der Kupferlösung auch eine grössere Menge Zinklösung zersetzt und Zink abscheidet, folglich einen hellgelberen bis grünlicheren Messington hervorruft. Wir bitten dies beim Vermessingen ja zu beachten, die Erzielung der gewünschten Nuancen innerhalb gewisser Grenzen ist dann nicht schwer.

Messingbad nach Roseleur:

(I)	**Kupfervitriol**	**150 g**
	Zinkvitriol	**150 g**
	Kohlensaures Natron, kryst.	**400 g**
	Kohlensaures Natron, kryst.	**200 g**
	Doppeltschwefligsaures Natron, pulv.	**200 g**
	Cyankalium 98%	**200 g**
	Arsenige Säure	**2 g**
	Wasser	**10 l.**

Stromspannung bei 10 cm Elektrodenentfernung 2,6 bis 2,8 V.
Stromdichte 0,32 Amp.

Die Bereitung des Bades geschieht auf folgende Weise: In 5 l warmem Wasser löst man den Kupfer- und Zinkvitriol, in anderen 5 l wird das kohlensaure Natron (400 g) gelöst und hierauf werden beide Lösungen unter Umrühren vermischt. Es bildet sich ein Niederschlag von kohlensaurem Kupferoxyd und kohlensaurem Zinkoxyd, den man 10—12 Stunden ruhig absetzen lässt und giesst die über dem Niederschlage stehende klare Lauge mit der Vorsicht ab, dass vom Niederschlage nichts verloren gehe. Ein Auswaschen des Niederschlages ist nicht erforderlich; die klare abgezogene Lauge ist wertlos und wird weggeschüttet. Man gibt nun zum Niederschlage so viel Wasser, dass die Flüssigkeit ca. 6 l beträgt, und löst unter Umrühren das kohlensaure und doppeltschwefligsaure Natron darin auf; die Zugabe der letztgenannten Salze darf nicht auf einmal, sondern muss allmählich in kleinen Dosen erfolgen, um ein Überschäumen durch die entweichende Kohlensäure zu verhindern. Das Cyankalium löst man in 4 l Wasser kalt auf und gibt diese Lösung bis auf einen kleinen Rest von $^1/_4$ l, in welchem man die arsenige Säure heiss auflöst, zur ersten Lösung und fügt die Lösung der arsenigen Säure ebenfalls hinzu, worauf das Bad klar und farblos geworden sein muss. Lassen sich auch nach längerem Umrühren noch Teilchen des Niederschlages als ungelöst erkennen, so ist vorsichtig noch etwas mehr Cyankalium zuzusetzen, bis vollständige Lösung derselben erfolgt ist.

Der Zusatz einer geringen Menge arseniger Säure soll die Vermessingung lebhafter machen und der Bildung matter lehmiger Niederschläge entgegenwirken, doch darf man nicht über das oben angegebene Verhältnis von 2 g für 10 l Bad hinausgehen, da andernfalls die Farbe des Niederschlages zu sehr ins Helle übergeht und grauen Ton zeigt.

(II)		
	Kohlensaures Natron, kryst.	**300 g**
	Doppeltschwefligsaures Natron, pulv.	**200 g**
	Essigsaures Kupferoxyd (neutral)	**125 g**
	Chlorzink, pulv.	**125 g**
	Cyankalium 98%	**350 g**
	Arsenige Säure	**2 g**
	Wasser	**10 l.**

Stromspannung bei 10 cm Elektrodenentfernung 2,6 bis 2,8 V.
Stromdichte 0,32 Amp.

Die Herstellung dieses Bades ist einfacher als die des vorigen. Man löst das kohlensaure und doppeltschwefligsaure Natron in 4 l Wasser, rührt das essigsaure Kupferoxyd und das Chlorzink mit 2 l Wasser an und giesst die Mischung nach und nach zur Lösung der Natronsalze. Das Cyankalium löst man in 4 l Wasser kalt auf und giesst diese Lösung bis auf einen kleinen, später zuzugebenden Rest, in dem die arsenige Säure heiss gelöst wird, zur ersteren, worauf Klärung des Bades erfolgt. Sollte die Lösung auch nach dem Cyankaliumzusatze nicht klar und farblos oder wenigstens weingelb werden, so müsste noch etwas mehr Cyankalium hinzugegeben, ein erheblicher Überschuss aber vermieden werden.

Zur Vermessingung von Eisen in diesem Bade kann man den Zusatz von kohlensaurem Natron erhöhen und bis zu 1000 g pro 10 l Bad gehen und selbst zur Vermessingung von Zinkwaren kann dies gestattet werden, wenn man ein öfteres Durchkratzen der Waren vermeiden will; denn es scheint, dass ein hoher Gehalt an kohlensaurem Natron das Übergehen der Messingfarbe in ein missfarbiges Braun beim starken Vermessingen sehr verzögert, nur will es uns scheinen, als ob die Brillanz des Niederschlages in Bädern mit starkem Zusatz von kohlensaurem Natron Einbusse erleidet.

Das nach der Formel II bereitete Bad arbeitet nach einem ein- bis zweistündigen Abkochen oder statt dessen nach einem 10—12 Stunden dauernden Durcharbeitenlassen ganz vorzüglich und spricht leicht an.

Wie für Kupferbäder lässt sich auch Cuprocuprisulfit und Cupron vorteilhaft zur Darstellung von Messingbädern verwenden; geeignete Formeln für deren Bereitung sind folgende:

(11a)

(11a)	**Zinkvitriol, kryst, rein**	**160 g**
	Kohlensaures Natron, kryst.	**200 g**
	Doppeltschwefligsaures Natron, pulv.	**120 g**
	Ammoniaksoda	**150 g**
	Cyankalium 99 %	**300 g**
	Cuprocuprisulfit	**90 g**
	Wasser	**10 l.**

Stromspannung bei 10 cm Elektrodenentfernung 2,8 V.
Stromdichte 0,3 Amp.

Die Bereitung des Bades geschieht folgendermassen: Man löst den Zinkvitriol in 5 l Wasser, das kryst. kohlensaure Natron in 4 l warmen Wassers und vermischt beide Lösungen. Nach vollständigem Absetzen des gebildeten Niederschlages von kohlensaurem Zink hebert man die überstehende klare Lauge bis auf einen möglichst geringen Rest ab und giesst die Lauge weg.

In 5 l Wasser löst man das doppeltschwefligsaure Natron, die Ammoniaksoda und Cyankalium auf, trägt das Cuprosulfit unter Umrühren ein und giesst, wenn sich dieses gelöst hat, den Niederschlag von kohlensaurem Zinkoxyd hinzu.

Dieses Bad liefert sehr schöne hellgelbe Niederschläge von einem warmen Messingtone.

(11b)	**Cyankalium**	**300 g**
	Cupron	**85 g**
	Chlorzink	**80 g**
	Doppeltschwefligsaures Natron	**200 g**
	Wasser	**10 l.**

Man löst in 5 l Wasser das Cyankalium, fügt das Cupron zu und rührt bis zur Lösung desselben; in anderen 5 l Wasser löst man das doppeltschwefligsaure Natron und das Chlorzink auf und vermischt beide Lösungen unter Umrühren.

Will man zur Herstellung von Messingbädern von den Cyanmetallen ausgehen, so empfiehlt sich folgende Formel:

(III)	**Kohlensaures Natron, kryst.**	**300 g**
	Doppeltschwefligsaures Natron, pulv.	**200 g**
	Cyankupfer	**100 g**
	Cyanzink	**100 g**
	Wasser	**10 l.**
	Cyankalium 98 % bis zum Klarwerden der Lösung.	

Zur Bereitung löst man in 2—3 l Wasser das kohlensaure und doppeltschwefligsaure Natron auf, zerreibt das Cyankupfer und Cyanzink in einem Porzellanmörser mit 1 l Wasser zu einem dünnen Brei, fügt diesen zur vorhergehenden Lösung der Natronsalze und setzt solange unter fleissigem Rühren von einer konzentrierten Cyankaliumlösung zu, bis Auflösung der Metallcyanide erfolgt ist. Man verdünnt dann bis zum Volumen von 10 l und verfährt im übrigen wie bei den Formeln I und II angegeben.

Noch einfacher gestaltet sich die Bereitung der Messingbäder wenn man die Cyandoppelsalze Cyankupferkalium und Cyanzinkkalium verwendet.

(IIIa)	**Cyankupferkalium, kryst.**	**150 g**
	Cyanzinkkalium, kryst.	**165 g**
	Neutrales Schwefligsaures Natron, kryst.	**250 g**
	Cyankalium 98 %	**20 g**
	Wasser	**10 l.**

Stromspannung bei 10 cm Elektrodenentfernung 3 Volt.
Stromdichte 0,3 Amper.

Die Bereitung des Bades geschieht durch einfaches Auflösen der Salze in warmem Wasser von ungefähr 50° C.

Zur ausschliesslichen Vermessingung von Zink empfiehlt Roseleur:

(IV)	**Doppeltschwefligsaures Natron, kryst.**	**280 g**
	Cyankalium 70 %	**400 g**
	Wasser	**8 l.**

Hierzu giesst man folgende Lösung:

Essigsaures Kupferoxyd (neutral)	**140 g**
Chlorzink, kryst.	**140 g**
Ammoniakflüssigkeit 0,910 sp. G.	**160 g**
Wasser	**2 l.**

Zur Vermessingung von Eisenguss, Schmiedeeisen und Stahl ist folgende Zusammensetzung von Gore warm empfohlen worden:

(IVa)	Kohlensaures Natron, kryst.	1000 g
	Doppeltschwefligsaures Natron, pulv.	200 g
	Cyankalium 98 %	380 g
	Wasser	8 l.

Hierzu fügt man unter Umrühren die Lösung von

Chlorzink, geschmolzen	100 g
Essigsaures Kupferoxyd, neutral	125 g
Wasser	2 l.

kocht ab und filtriert.

Verfasser kann sich der Goreschen Empfehlung anschliessen. Das Bad arbeitet gut und spricht auch auf Gusseisen leicht an. Die Stromspannung, bei der das Bad am besten arbeitet, ist 3,75 V.

Eine Lösung zum Übertragen beliebiger als Anode dienender Zinkkupferlegierungen besteht nach Hess aus

(V)	Doppeltkohlensaurem Natron	420 g
	Chlorammonium (Salmiaksalz)	275 g
	Cyankalium 98 %	75 g
	Wasser	10 l.

Als Anoden sind gegossene Metallplatten zu verwenden, die Übertragung beginnt, nachdem ein mittelkräftiger Strom das Bad einige Stunden durchströmt hat.

Dieses Bad eignet sich auch gut zum Niederschlagen von Tombak, wofür Tombakanoden zu verwenden sind; die geeignetste Stromspannung ist 3—3,5 Volt.

Mehr als alle anderen Bäder arbeiten neu angesetzte Messingbäder meistens einige Zeit unregelmässig, liefern bald zu rote, bald zu grüne oder graue Niederschläge; häufig werden manche Teile der eingehängten Waren ganz gut vermessingt, andere wieder nicht und um das Bad zum regelrechten Niederschlagen zu bringen, muss es tüchtig abgekocht werden, wobei das verdampfende Wasser immer zu ersetzen ist. Will man das Abkochen vermeiden, so lässt man das Bad einige Zeit vom Strome durcharbeiten (s. Seite 219) und zwar solange, bis ein eingehängtes Objekt sich tadellos vermessingt zeigt.

Präparierte Messingsalze. Wir verweisen auf das unter „Präparierte Verkupferungssalze“ Seite 308 Angeführte. Es sind zu verwenden:

Für 100 Liter Messingbad mit 6 g Messing im Liter:

3 kg Messingdoppelsalz
200 g Cyankalium 98—99 %;

für 100 Liter Messingbad mit 9 g Messing im Liter:

4,5 kg Messingdoppelsalz
200 g Cyankalium 98—99 %.

Wannen für Messingbäder. Hierfür gilt dasselbe wie für die Wannen für Kupferbäder Seite 311.

Messinganoden. Als Anoden verwendet man ausgeglühte und blankgebeizte Messingbleche nicht zu harter Walzung und von möglichst gleicher Zusammensetzung und Farbe, wie sie der Niederschlag besitzen soll.

Gegossene Anoden haben den Vorzug leichterer Löslichkeit und halten daher den Metallgehalt der Messingbäder konstanter als die gewalzten Messinganoden; Verfasser ist aber stets mit der Verwendung letztgenannter Sorte gut ausgekommen wenn von Zeit zu Zeit für eine Erhöhung des etwa geringer gewordenen Metallgehaltes des Bades gesorgt wird.

Die Anodenfläche im Bade sei so gross als nur möglich, da bei geringen Anodenstromdichten die Schlammbildung an den Anoden eine geringere ist als im gegenteiligen Falle (s. auch Kupferanoden, Seite 311).

Ausführung des Vermessingens. Wie Seite 323 erwähnt, wird die Farbe des Niederschlages durch die quantitativen Verhältnisse der beiden niedergeschlagenen Metalle bedingt und ein schwächerer Strom schlägt vorwaltend Kupfer, ein stärkerer mehr Zink nieder. Durch die Einschaltung eines Stromregulators können wir also innerhalb der Grenzen, die durch die Widerstände des Regulators gegeben sind, bewirken, dass wir rötere oder hellgelbere bis grünliche Messinglegierungen niederschlagen, je nachdem ob mehr oder weniger Widerstände eingeschaltet werden.

Je nach der Zusammensetzung des Messingbades und ganz besonders bei alten, schon lange in Gebrauch gewesenen Messingbädern liegt aber manchmal die Erreichung einer bestimmten Farbe der niederzuschlagenden Legierung ausserhalb der Kompetenz des Regulators, und es muss dann der Gehalt des Bades an dem Metalle, welches zur Erzielung der bestimmten Farbe nötig ist und im Bade mangelt, durch Zusatz einer Lösung des entsprechenden Metallsalzes in Cyankalium oder in Form des Doppelsalzes erhöht werden.

Nehmen wir an, dass ein Messingbad, in welchem gleiche Teile Kupfer- und Zinksalz ursprünglich vorhanden waren, lange Zeit in täglichem Betriebe gewesen, so wird, da Messing bedeutend mehr Kupfer als Zink enthält, auch der Niederschlag kupferreicher sein; dadurch wird also dem Bade mehr Kupfer als Zink entzogen und es wird eine Grenze eintreten, wo das Bad bei einem zur Zersetzung der Lösung geeigneten Strome ein grünliches oder graues Messing ablagert, bei schwächeren Strome aber überhaupt keinen Niederschlag produziert. In einem solchen Falle hilft die Zugabe von Cyankupfer in Cyankalium gelöst, in so genügender Menge, dass auch bei ziemlich kräftigem Strome ein Niederschlag von schöner Messingfarbe erfolgt, dessen Nuancen sich nun wieder durch den Stromregulator beeinflussen lassen. Statt sich das Cyankupfer in Cyankalium zu lösen, nimmt man besser direkt das kryst. Cyankupferkalium.

Man vergesse aber nicht, dass jeder Zusatz eines Metallsalzes das Messingbad momentan irritiert, für kurze Zeit krank macht und um dies auf das möglichst geringste Mass zu beschränken, mache man gleichzeitig auch einen Zusatz von kohlensaurem und doppeltschwefligsaurem Natron, oder bloss von neutralem schwefligsaurem Natron und lasse nach jedem einigermassen bedeutenderen Zusatze das Bad einige Zeit auf die Seite 219 angegebene Weise durcharbeiten, bis ein Warenobjekt sich regelmässig vermessingt; auf andere Art lässt sich die Wirkung des Zusatzes nicht kontrollieren, und man möchte mehr zugeben, als erforderlich und wünschenswert ist. Zeigt sich dann aber, dass die Menge des Zusatzes noch nicht genügend war, so fährt man damit fort, bis der Zweck erreicht ist.

Wie beim Kupferbad zeigt eine reichliche S c h l a m m b i l d u n g an den Anoden an, dass es dem Bade an Cyankalium fehlt; es tritt in diesem Falle an den Waren nur eine sehr schwache Entwickelung von Gasbläschen auf und der Niederschlag vollzieht sich langsam. Eine Zugabe von Cyankalium ist dann am Platze. Ein t r ä g e sich bildender Niederschlag kann aber auch infolge von Mangel an Metallsalzen resultieren und in diesem Falle wird man nicht allein Cyankalium, sondern eine Lösung von Cyankupfer und Cyanzink in Cyankalium dem Bade zusetzen. Man bereitet sich zu diesem Zwecke eine konzentrierte Lösung von Cyankalium in Wasser in der Kälte, andererseits stellt man sich eine Lösung gleicher Teile Kupfer- und Zinkvitriol in Wasser dar und fällt aus dieser das Kupfer und Zink als kohlensaure Salze durch eine Lösung von

kohlensaurem Natron aus, wie dies bei der Formel I Seite 324 angegeben wurde. Man trennt dann die klare Lauge vom Niederschlage nach dem Absetzen des letzteren und gibt unter fleissigem Umrühren zu diesem solange von der Cyankaliumlösung, bis er sich gelöst hat; wenn hierbei eine Erwärmung auftritt, so gibt man von Zeit zu Zeit etwas kaltes Wasser zu oder kühlt das Gefäss durch Einstellen in Wasser. Diese Lösung fügt man nun mit noch etwas Cyankaliumüberschuss und unter Zugabe von kohlensaurem und doppelschwefligsaurem Natron zum Bade und kocht ab oder lässt durcharbeiten.

Einfacher verfährt man, wenn man Cyankupfer und Cyanzink oder gleich fertige konzentrierte Lösungen von diesen Verbindungen in Cyankalium bezieht. Im ersteren Falle reibt man gleiche Teile Cyanzink und Cyankupfer in einem Mörser mit Wasser zu einem flüssigen Brei und giesst hiervon solange in eine Cyankaliumlösung, die im Liter ungefähr 200 g Cyankalium enthält, als sich die Metallcyanide beim Umrühren noch ziemlich rasch lösen, und hört mit der Zugabe auf, wenn die Lösung derselben nur noch langsam erfolgt. Noch einfacher gestaltet sich die Manipulation, wenn man kryst. Cyankupferkalium und Cyanzinkkalium bezieht, diese Salze in geeignetem Mengenverhältnisse in Wasser löst und diese Lösung dem Bade zusetzt.

Wenn ein Messingbad einen zu grossen Überschuss von Cyankalium enthält, so zeigt sich an den Waren eine sehr lebhafte Gasentwickelung, aber der Niederschlag bildet sich nur langsam oder gar nicht, und ausserdem zeigt ein gebildeter Niederschlag die Tendenz, beim Kratzen sich loszulösen. In diesem Falle muss der schädliche Überschuss von Cyankalium beseitigt werden, und dies geschieht durch Eingiessen eines Quantum des soeben erwähnten dünnflüssigen Breies aus Cyanzink und Cyankupfer ins Bad und tüchtiges Umrühren desselben. Mit dem Zusetzen dieser Metallcyanide fährt man aber nur so lange fort, als sich dieselben noch rasch auflösen, um nicht alles freie Cyankalium des Bades zu binden.

Bei längerer Nichtbenutzung der Messingbäder bildet sich oft an der Oberfläche ein weisses Häutchen, welches man am besten mittels einer Papierfahne nach einer Ecke des Bades befördert und mit einer flachen Schale abschöpft, um es dann mit etwas Cyankalium, eventuell unter Erwärmen wieder in Lösung zu bringen und diese Lösung dem Bade zuzusetzen.

Um alle unnötigen Wiederholungen zu vermeiden, verweisen wir auf die unter „Verkupferung“ gegebenen Vorschriften betreffend Erzielung starker Niederschläge und das Kratzen und Polieren der galvanisierten Waren, da jene Vorschriften auch für die Vermessingung Giltigkeit haben.

Das Niederschlagen mehrerer Metalle aus einer gemeinschaftlichen Lösung ist nicht ganz leicht und erfordert Aufmerksamkeit und Übung; wenn aber der Ausführende sich die in diesem Kapitel gegebenen Fingerzeige einprägt, so wird er nach kurzer Übung den Vermessingungsprozess ebenso sicher leiten können wie einen anderen, bei dem nur ein Metall niedergeschlagen wird.

Eine besondere Aufgabe muss es sein, durch öfteres gutes Durchmischen des Badinhaltes dafür zu sorgen, dass an den Kathoden sich die Flüssigkeiten erneuern, weil andernfalls infolge Verarmung derselben an Metall andere Zusammensetzungen des Niederschlags und somit andere Farben desselben auftreten.

Zur Erzielung von Messingniederschlägen, welche einen goldähnlichen Ton zeigen sollen, ist empfohlen worden, dem Messingbade ein Aluminiumsalz, Chloraluminium, schwefelsaure Tonerde oder Rhodanaluminium zuzusetzen. Derartige Bäder sind als Aluminium-Bronze-Bäder dem Laien mit der Versicherung angeboten und verkauft worden, dass der in diesen Bädern erzielte Niederschlag aus einer Legierung von Aluminium und Messing bestehe und gegen atmosphärische Einflüsse dieselbe Widerstandsfähigkeit besitze, wie die Aluminiumbronzen. Obgleich diese Anpreisungen den Stempel des Schwindels an der Stirn trugen, da es trotz der unzähligen Vorschriften zur Erzielung von galvanischen Aluminiumniederschlägen bis jetzt noch nicht gelungen ist, Aluminium aus den Lösungen seiner Salze abzuscheiden, haben wir die in solchen, mit Aluminiumsalzen versetzten Messingbädern hergestellten Niederschläge untersucht und es ist uns in keinem Falle gelungen, auch nur die minimalsten Spuren von Aluminium im Niederschlage nachzuweisen. Trotzdem, dass eine Abscheidung von Aluminium bestimmt nicht stattfindet, lässt sich ein Einfluss des Zusatzes von Aluminiumverbindungen zu den Messingbädern auf den Ausfall des Messingtones nicht leugnen, eine Erklärung für diese Erscheinung haben wir aber nicht finden können. Versetzt man eins der nach obigen Vorschriften bereiteten Messingbäder mit 2—3 g Chloraluminium per Liter Bad, so resultiert ein Niederschlag, welcher einen wärmeren, satteren Messington zeigt, als ihn das Bad ohne diesen

Zusatz liefert und ist das Bad etwas kupferreich, so gleicht die Farbe des Niederschlages fast dem Rotgolde; eine grössere Widerstandsfähigkeit gegen Anlaufen etc. konnten wir nicht bemerken und ist eine solche auch nicht zu erwarten, da nachgewiesenermassen der Niederschlag lediglich aus Zink und Kupfer besteht.

Eins sei hier noch erwähnt, was beim Verkupfern nicht zu berücksichtigen, beim Vermessingen aber wegen des verschiedenen Verhaltens beider Metallsalze, resp. deren Lösung gegen den Strom von Bedeutung ist; es ist dies die Entfernung der Waren von den Anoden. Wenn man Waren mit Vertiefungen oder stark profilierte Gegenstände ins Messingbad einhängt, so findet man bei der bei anderen Bädern üblichen Entfernung von 10—15 cm von den Anoden, dass sich die den Anoden am nächsten befindlichen, hervortretenden Partien heller vermessingen als die vertieften Partien, die sich mit viel röterem Niederschlag überziehen, einfach deshalb, weil auf erstere eine grössere Stromdichte wirkt und folglich mehr Zink niederschlägt, als dies die die zurücktretenden Partien treffende geringere Stromdichte bewirken kann. Man muss zur Ausgleichung der Differenz die Waren entsprechend weiter von den Anoden entfernen, bei Lampenfüssen bis zu 25 cm und eventuell noch darüber hinaus, und wird dann den Niederschlag überall von gleicher Farbe entstehen sehen.

Eine ganz besondere Mühe macht oft die Vermessingung des ungeschliffenen Eisengusses, und um diesen schön und sauber zu vermessingen, ist ein ganz besonders sorgfältiges Vorkratzen desselben erforderlich. Aber selbst wenn die vorherige Reinigung des Eisens eine gewissenhafte war, findet man zuweilen, dass die Farbe des Messingniederschlages einen unangenehmen grauen und tuffen Ton besitzt. Wir glauben, dass die Qualität des Eisens selbst hierbei mit von Einfluss ist, und können in solchem Falle sehr dazu raten, der Vermessingnng eine ganz leichte Vernickelung oder Verzinnung vorangehen zu lassen, auf der der Messingniederschlag mit aller Brillanz erfolgt. Bei Messingbädern, die zum Vermessingen von Eisenwaren dienen, ist ein grosser Überschuss von Cyankalium zu vermeiden, dagegen ist es von Vorteil, den Gehalt an kohlensaurem Natron zu erhöhen.

Das Schwarzeinlassen vermessingter Artikel der Kunstguss- und Lampenbranche geschieht auf die gleiche Weise, wie bei Kupfer Seite 316 angegeben.

Die Kontaktvermessingung wird unter „Kontaktgalvanisierungen" beschrieben werden.

Über Oxydieren, Patinieren, Färben von Messing siehe das besondere Kapitel.

Untersuchung der Messingbäder. Über charakteristische Merkmale, welche einen Mangel und ebenso einen zu grossen Überschuss des Bades an Cyankalium, sowie einen ungenügenden Metallgehalt erkennen lassen, ist im Vorhergehenden bereits gesprochen worden, sodass wir uns auf die quantitative Bestimmung der einzelnen Bestandteile des Bades beschränken können.

Die Bestimmung des freien Cyankaliums und des Kupfergehaltes wird in derselben Weise ausgeführt, wie dies beim cyankalischen Kupferbade beschrieben worden ist. Wir haben daher hier nur noch die Bestimmung des Zinkes ins Auge zu fassen. Zu ihrer Ausführung ist es erforderlich, die Cyanverbindungen zu zerstören und das Kupfer vollständig zu entfernen. Zu diesem Zwecke misst man 10 ccm Messingbad mit der Pipette ab, bringt sie in eine Porzellanschale und verfährt genau, wie bei der Kupferbestimmung mittels Elektrolyse Seite 319 angegeben. Den abgedampften Rückstand der Schale löst man in Wasser unter Zugabe einiger Tropfen reiner Salzsäure, führt die Lösung in ein geräumiges Becherglas über, verdünnt mit Wasser auf etwa 250 ccm und erhitzt zum Kochen.. Man gibt nun ca. 10 ccm verdünnte reine Schwefelsäure (1 : 10) zu, und versetzt mit einer Lösung von 2,5 g krystallisiertem unterschwefligsauren Natrium unter beständigem Umrühren. Es scheidet sich Kupfersulfid unter Entweichen von schwefliger Säure ab, man lässt das Becherglas mit einem Uhrglase bedeckt ca. 15 Minuten stehen und filtriert nun den Niederschlag ab. Das Filter wäscht man gut mit Schwefelwasserstoffwasser aus und verdampft das Filtrat samt den Waschwässern auf etwa 100—150 ccm. Diese Lösung enthält das ganze Zink und kann direkt titriert werden (siehe unten).

Für die Zinkbestimmung durch Elektrolyse erhitzt man die Lösung zum Kochen, versetzt mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium im Überschusse und filtriert nach Absetzen des gefällten basisch kohlensauren Zinkoxydes dieses ab. Das Filtrat wird weggegossen, den Niederschlag löst man im Filter mit reiner verdünnter Schwefelsäure, lässt das Filtrat in ein reines Becherglas fliessen und ebenso die zum vollständigen Auswaschen des Filters verwendeten Wässer und neutralisiert die Lösung genau mit kohlensaurem

Natrium. In die vorher verkupferte Platinschale bringt man 5 g oxalsaures Kalium und 2 g schwefelsaures Kalium in wenig Wasser gelöst, gibt die Zinklösung zu, füllt die Platinschale bis 1 cm oder $^1/_2$ cm vom Rande mit destilliertem Wasser auf und elektrolysiert mit einer Stromdichte von $ND_{100} = 0,5$ Amper. Der matte bläulichweisse Zinkniederschlag wird mit Wasser, dann mit Alkohol und Äther behandelt, im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet und gewogen. Das festgestellte Gewicht des Zinkniederschlages multipliziert man mit 100 und erhält somit den Zinkgehalt in Gramm in einem Liter Messingbad.

Behufs titrimetrischer Bestimmung des Zinkes verwendet man die nach der Fällung des Kupfers resultierende, auf ca. 100—150 cm eingeengte Zinklösung. Die Bestimmung gründet sich darauf, dass eine Lösung von Ferrocyankalium (gelbem Blutlaugensalz) das Zink aus der Lösung ausfällt und dass sich die vollkommene Ausfällung dadurch anzeigt, dass ein Überschuss von Ferrocyankalium mit essigsaurem Uranoxyd eine braune Färbung gibt. Ist nun der Gehalt der Lösung an Ferrocyankalium bekannt, so ergibt sich aus der verbrauchten Menge der Zinkgehalt. Man benützt am besten eine Lösung, welche im Liter 32,45 g reines krystallisiertes Blutlaugensalz enthält und es entspricht dann jeder Kubikzentimeter dieser Lösung 0,01 g Zink. Bei der Titration lässt man solange aus der Bürette von dieser Ferrocyanlösung zu der in einem Becherglase befindlichen Zinklösung unter beständigem Umrühren zufliessen, bis ein Tropfen dieser Flüssigkeit auf ein mit essigsaurer Uranoxydlösung getränktes und wieder getrocknetes Streifchen Filtrierpapier gebracht eben den Eintritt einer schwachen Braunfärbung erkennen lässt.

Da 10 ccm Messingbad zur Bestimmung verwendet wurden, gibt die verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter Ferrocyankaliumlösung die Menge des Zinkes in Grammen im Liter Messingbad. Angenommen, es seien 16 ccm Lösung verbraucht worden, so entsprechen diese 0,16 g Zink ($0,01 \times 16$). Da also 10 ccm Bad 0,16 g Zink vorhanden, so sind im Liter 16 g Zink ($0,16 \times 100$) enthalten.

Ist nun das durch den längeren Betrieb eines Messingbades entstandene Manko an Zink festgestellt worden, so kann man leicht den Gehalt auf den Anfangsgehalt durch Zugabe von reinem Cyanzinkkalium bringen. Letzteres enthält 26 % Zink und man nimmt die Feststellung der hiervon zuzugebenden Menge in derselben Weise vor, wie dies beim Kupferbad (Seite 322) angegeben wurde.

Tombak-Niederschläge, d. h. Niederschläge von Tombakfarbe erzielt man durch Erhöhung des Kupfergehaltes in den Messingbädern.

Ein gut arbeitendes Tombakbad liefert folgende Formel:

Cyankupferkalium, kryst.	**200 g**
Cyanzinkkalium, kryst.	**100 g**
Neutrales schwefligsaures Natron, kryst.	**250 g**
Cyankalium	**20 g**
Wasser	**10 l.**

Stromspannung bei 10 cm Elektrodenentfernung 3 Volt.
Stromdichte 0,3 Amper.

Besonders vorteilhaft für den Vertombakungsprozess erweist sich die Erwärmung des Bades auf 30—35° C, wobei Niederschläge von gleichmässigerer Farbe erhalten werden, als bei gewöhnlicher Temperatur.

Für Tombakniederschläge empfiehlt sich auch das Übertragungsbad nach Hess (Formel V, Seite 328) mit Tombakblechen als Anoden.

Bronze-Niederschläge. Das Überziehen von Metallgegenständen mit **Bronze,** also mit einer **Kupfer-Zinn**legierung oder mit einer solchen aus Kupfer, Zinn und Zink auf galvanischem Wege wird sehr selten ausgeführt. In den meisten Fällen imitiert man den Bronzeton durch einen Messingniederschlag mit etwas höherem Kupfergehalt.

Salzède empfiehlt folgendes Bad, welches bei 30—35° C. angewendet werden soll:

Cyankalium	**100 g**
Kohlensaures Kali	**1000 g**
Zinnchlorür	**12 g**
Kupferchlorür	**15 g**
Wasser	**10 l.**

Weil und Newton wollen schöne Bronzeniederschläge aus Lösungen von weinsaurem Kupferoxyd-Kali und weinsaurem Zinnoxyd-Kali mit Ätzkali erzielt haben, machen jedoch keine Angabe über die quantitativen Mischungsverhältnisse.

Wir haben bei Prüfung dieser Vorschriften keine befriedigenden Resultate erhalten, ebensowenig wie mit den hier nicht aufgeführten Formeln von Gountier, Ruolz und Elsner; im Bade nach Salzède

wurde kein Bronzeniederschlag, sondern nur ein Zinnniederschlag erhalten. Verfasser bediente sich deshalb zum Niederschlagen von Bronze eines eigenen Weges.

Wir benutzten die Auflösungen von phosphorsaurem Kupfer und Zinnchlorür in pyrophosphorsaurem Natron und stellten uns jede Lösung separat her. Aus einer Kupfervitriollösung fällt man durch phosphorsaures Natron phosphorsaures Kupferoxyd und bringt dies, nachdem es durch Absetzenlassen und Abgiessen der klaren Lauge von dieser befreit, durch eine konzentrierte Lösung von pyrophosphorsaurem Natron in Lösung. Andererseits gibt man zu einer gesättigten Lösung von pyrophosphorsaurem Natron solange von einer Zinnsalzlösung, als sich der entstehende milchige Niederschlag noch auflöst. Von diesen beiden Metalllösungen gibt man nun in solchem Verhältnisse zu einer pyrophosphorsauren Natronlösung, die im Liter 50 g Salz enthält, hinzu, bis der Niederschlag rasch und von der gewünschten Farbe erscheint, und verwendet als Anoden gegossene Bronzeplatten, die sich in diesem Bade gut lösen. Von Zeit zu Zeit ist etwas pyrophosphorsaures Natron, und wenn die Farbe zu hell wird, Kupferlösung, wenn sie zu dunkel wird, Zinnlösung zuzusetzen.

Über Nickelbronze siehe Seite 291.

Versilberung.

Eigenschaften des Silbers. Das reine Silber ist das weisseste aller bekannten Metalle, es lässt sich gut polieren, ist weicher und weniger fest als Kupfer, härter und fester aber als Gold. Das Silber ist ungemein dehnbar und hämmerbar und lässt sich infolgedessen zu den dünnsten Blättchen (Blattsilber) ausschlagen, wie auch zu dünnstem Draht ziehen; seine Dehnbarkeit wird nur durch die des Goldes übertroffen. Das spezifische Gewicht des Silbers ist 10,48—10,55, je nach dem es gegossen oder gehämmert ist. Das Metall schmilzt bei ungefähr 1000° C., also bei niederer Temperatur als Gold und Kupfer, und es oxydiert sich hierbei nicht; dagegen verbrennt es zu Oxyd, wenn es auf Kohle im Sauerstoffgebläse geschmolzen wird.

Chlor wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Silber; sein Bestreben, mit Schwefel sich zu verbinden, ist bedeutend, und es schmilzt deshalb mit Schwefel leicht zu Schwefelsilber. Schwefelwasserstoff schwärzt Silber, indem braunschwarzes Schwefelsilber

entsteht (Anlaufen des Silbers in Räumen, wo Gas gebrannt wird), welches sich am leichtesten durch eine Cyankaliumlösung entfernen lässt.

Konzentrierte Schwefelsäure verbindet sich mit Silber bei Siedehitze zu schwefelsaurem Silberoxyd unter Entweichen von schwefliger Säure, Salpetersäure löst Silber bei gelinder Erwärmung leicht auf, bei höherer Temperatur mit grosser Heftigkeit; es bildet sich unter Entweichen von Stickstoffoxydgas salpetersaures Silberoxyd (Höllenstein). Wässerige Chromsäure verwandelt Silber in rotes chromsaures Silberoxyd, und man benutzt diese Umsetzung zur Erkennung der Versilberung; löst man in Salpetersäure von 1,2 spez. Gewicht doppeltchromsaures Kali auf und betupft damit Silber oder echte Versilberung, so muss ein roter Fleck entstehen.

Die galvanische Versilberung ist derjenige galvanische Prozess, welcher zuerst in grösserem Massstabe fabrikmässig betrieben wurde und der eine Ausdehnung erreicht hat, für welche die nachfolgenden Zahlen sprechen mögen. Es liegen Angaben über das Etablissement Christofle & Co, in Paris vor, die Bouilhet dem elektrischen Kongress machte und denen zufolge dieses eine Haus jährlich mehr als 6000 kg Silber auf Metallwaren niederschlägt. Seit dem Jahre 1842, Gründungsjahr dieses Geschäftes, waren bis zum Jahre 1885 169000 kg Silber für galvanische Versilberungszwecke verbraucht worden. Mindestens dasselbe Quantum verbrauchen andere berühmte Etablissements für Versilberung, in erster Linie Elkington in Birmingham (Richard Elkington und Wright sind die Erfinder der galvanischen Versilberung, 1840), und man kann ohne Übertreibung das jährlich in Europa und Amerika galvanisch niedergeschlagene Quantum Silber auf 200000 kg beziffern.

Silberbäder. Je länger ein galvanischer Prozess praktisch betrieben worden ist, desto grösser pflegt gewöhnlich die Zahl der existierenden Vorschriften zu den entsprechenden galvanischen Bädern zu sein, und wenn auch für Versilberungsbäder immerhin genug Rezepte anempfohlen worden sind, so macht sich doch im ganzen hierbei eine Ausnahme von der Regel geltend. Bedenkt man, dass die galvanische Versilberung seit mehr als 50 Jahren praktisch betrieben wird, so könnte man erwarten, dass die Zahl der Vorschriften mindestens doch die gleiche sein würde, wie die für die viel jüngere Vernickelung aufgestellten. Dem ist jedoch nicht so, und zwar deshalb nicht, weil alle Verbesserungen der Bäder, welche angestrebt wurden, um entweder das giftige Cyankalium aus der Versilberungs-

industrie zu verbannen, oder um den Versilberungsprozess sonstwie vorteilhaft zu beeinflussen, gegenüber den von den ersten Versilberern angewendeten Bädern absolut keine besseren Resultate aufzuweisen hatten.

Dass trotzdem solche Verbesserungen noch immer angestrebt werden, beweist der von Zinin gemachte Vorschlag, statt einer cyankaliumhaltigen Lösung eine Lösung von Jodsilber in Jodkalium zu verwenden oder der Vorschlag von Jordis Silberlaktatbäder zu benutzen. Während das Bad nach Zinin im Vergleiche mit den alten cyankaliumhaltigen Bädern schlechte Resultate ergibt, lässt sich nach Jordis eine ganz gute Versilberung erhalten, aber besondere Vorteile lassen sich nicht konstatieren, wenn man von der Annehmlichkeit, dass das Bad kein Cyankalium enthält absieht.

Wir haben daher auch keine Veranlassung, andere Vorschriften zu Silberbädern in dieses, in erster Linie für den praktischen Gebrauch bestimmte Handbuch aufzunehmen, und lassen nur die Formeln für die bewährtesten Bäder folgen.

Vorher sei jedoch mit einigen Worten des alten Streites gedacht, ob der Verwendung des Cyansilbers oder der des Chlorsilbers zur Bereitung der Silberbäder der Vorzug zu geben sei. Nach gewissenhaft ausgeführten vergleichenden Versuchen dürfen wir behaupten, dass die elektrolytischen Silberniederschläge gleich gut sind, und dass auch die Lebensdauer der Bäder dieselbe ist, mag für die erstmalige Bereitung das eine oder das andere Silbersalz angewendet werden. Vom chemischen Standpunkte aus musste man ja dem Cyansilber den Vorzug geben; allein in der Praxis erkannte man gewisse Vorteile der mit Chlorsilber bereiteten Silberbäder und die Theorie hat ihrerseits eine Erklärung für die beobachteten Vorteile gegeben.

Hierzu gehört zunächst die Tatsache, dass der Widerstand des mit Chlorsilber bereiteten Bades infolge des gebildeten Chlorkaliums wesentlich geringer ist als der des Cyansilberbades und es erfordert letzteres daher bei gleicher Stromdichte eine höhere Badspannung als jenes.

Die Theorie entscheidet sich ferner für das Chlorsilber aus dem Grunde, weil durch das gebildete Chlorkalium, von dem ein Teil dissociiert ist, Kaliumjonen und Chlorjonen in die Lösung kommen; diese Kaliumjonen vermehren die von der Dissociation des Cyankaliums und des Cyansilberkaliums herrührenden vorhandenen Kaliumjonen, erhöhen also die Leitfähigkeit. Anderseits werden an

den Anoden Chlorjonen neben den Cyanjonen abgeschieden und vermehren die Zuführung von Silberjonen in den Elektrolyten; es erleichtert ferner die Gegenwart von Chlorkalium die Überführung des an der Anode gebildeten Cyansilbers in Cyansilberkalium nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Cyansilber}}{2\,AgCN} + \underset{\text{Chlorkalium}}{KCl} = \underset{\text{Cyansilberkalium}}{KAgCy_2} + \underset{\text{Chlorsilber}}{AgCl}$$

Kann man demnach für die Bereitung der Silberbäder dem Chlorsilber den Vorzug geben um so mehr auch als die Herstellung des Chlorsilbers einfacher ist als die des Cyansilbers, so muss man für die zeitweilig nötige Auffrischung der Silberbäder behufs Erhöhung ihres Silbergehaltes zum Cyansilber greifen, weil bei Verwendung von Chlorsilber für den gedachten Zweck durch die beständige Zuführung weiterer Mengen von Chlorkalium die Bäder verdicken und dann das Silber mit grober Struktur abscheiden.

Silberbad für starke galvanische Versilberung (Versilberung nach Gewicht):

(I)	**Cyankalium 98—99%**	**400 g**
	Feinsilber als Chlorsilber	**250 g**
	Dest. Wasser	**10 l.**

Stromspannung bei 10 cm Elektrodenentfernung 0,75 Volt. Stromdichte 0,3 Amper.

(Ia)	**Cyankalium 98—99%**	**250 g**
	Feinsilber als Cyansilber	**250 g**
	Dest. Wasser	**10 l.**

Stromspannung bei 10 cm Elektrodenentfernung 1 Volt. Stromdichte 0,3 Amper.

Bereitung des Bades I mit Chlorsilber. Man löst 400 g chemisch reines salpetersaures Silberoxyd, am besten die krystallisierte und nicht die geschmolzene Ware, in 5 l Wasser auf und setzt zu dieser Lösung so lange reine Salzsäure oder Kochsalzlösung unter kräftigem Umrühren oder Schütteln, bis eine durch ein Papierfilter filtrierte Probe Flüssigkeit mit einem Tropfen Salzsäure versetzt keinen weissen käsigen Niederschlag von Chlorsilber mehr bildet. Diese, wie auch die folgenden Operationen bis zur beendeten Auflösung des Chlorsilbers sind in einem verdunkelten Zimmer vorzunehmen, da Chlorsilber durch das Licht partiell zersetzt wird. Den Chlorsilberniederschlag trennt man nun von der Lösung durch

Filtrieren und bedient sich hierzu am besten eines grossen Filzbeutels aus ziemlich dichtem Filze und wäscht den Niederschlag im Filzbeutel mit frischem Wasser so lange aus, bis blaues Lackmuspapier, sofern zur Fällung Salzsäure verwendet wurde, nicht mehr vom Waschwasser gerötet wird, oder, wenn mit Kochsalzlösung ausgefällt wurde, bis eine kleine Menge des Waschwassers mit einem Tropfen Höllensteinlösung versetzt nur noch eine schwach milchige Trübung und keinen Niederschlag hervorbringt. Man bringt nun das ausgewaschene Chlorsilber portionsweise aus dem Filzbeutel in einen Porzellanmörser, verreibt es mit Wasser zu einem dünnen Brei und giesst diesen in die aus 400 g Cyankalium (98%) in 5 l Wasser bestehende Cyankaliumlösung, in der sich das Chlorsilber bei fleissigem Umrühren allmählich löst. Ist alles niedergeschlagene Chlorsilber in Lösung gebracht, so verdünnt man mit Wasser bis zu 10 l Flüssigkeit und kocht das Bad möglichst eine Stunde lang unter Ersatz des verdampfenden Wassers ab. Es scheidet sich hierbei eine geringe Menge schwarzen silberhaltigen Satzes ab, von dem man die farblose Lösung abfiltriert oder dekantiert; den abfiltrierten Niederschlag gibt man zu den Silberrückständen und verarbeitet ihn mit diesen nach einer der später beschriebenen Methoden auf Silber.

Bereitung des Bades Ia mit Cyansilber. Man löst 400 g chem. reines kryst. salpetersaures Silberoxyd in 5 l Wasser auf und fällt das Silber mit Blausäure, von der man so lange zusetzt, bis in einer abfiltrierten Probe Flüssigkeit, resp. in der über dem Niederschlage geklärten, einige Tropfen Blausäure keinen Niederschlag mehr hervorbringen. Man filtriert ab, wäscht aus und verfährt im übrigen genau, wie bei der Bereitung des Bades mit Chlorsilber angegeben, nur mit dem Unterschiede, dass zur Lösung des Cyansilbers nur 250 g Cyankalium genommen werden.

Beim Manipulieren mit Blausäure vermeide man die Einatmung der dampfförmigen Blausäure, die besonders in der wärmeren Jahreszeit der flüssigen Blausäure entweicht, und verhüte, dass die letztere mit Wunden in Berührung komme; sie ist eins der rapidest wirkenden Gifte.

Behufs Umgehung der Blausäure bedient man sich besser folgenden Verfahrens. Man löst 400 g chemisch reines, krystallisiertes salpetersaures Silberoxyd in 5 l Wasser und fügt so lange von einer mässig konzentrierten Cyankaliumlösung hinzu, bis auf weiteren Zusatz einiger Tropfen Cyankaliumlösung kein Nieder-

schlag mehr erfolgt. Ein Überschuss des Fällungsmittels ist zu vermeiden, da dieser einen Teil des Cyansilbers wieder auflösen würde. Das gefällte Cyansilber ist, wie oben beschrieben, abzufiltrieren, auszuwaschen und in Cyankalium zu lösen.

Bequemer als die Herstellung des Silberbades nach obigen Formeln gestaltet sie sich bei Benützung von krystallisiertem reinem Cyansilberkalium nach folgenden Verhältnissen:

(Ib)	**Cyankalium 98%**	**100 g**
	Krystallisiertes Cyansilberkalium	**500 g**
	Dest. Wasser	**10 l.**

Stromspannung und Stromdichte wie bei Ia.

Die Salze sind hierbei einfach in dem Wasser kalt aufzulösen.

Die nach den Formeln I, Ia und Ib hergestellten Silberbäder dienen zur Erzeugung der Chinasilberwaren, d. h. stark versilberter Gegenstände (meist Wirtschafts- und Tafelgeräte) aus Neusilber, und können natürlich ebenso gut zur Gewichtsversilberung anderer Metalle als Neusilber verwendet werden.

Silberbad für gewöhnliche galvanische Versilberung:

(II)	**Cyankalium 98%**	**180—200 g**
	Feinsilber (als salpetersaures oder Chlorsilber)	**100 g**
	Dest. Wasser	**10 l.**

Stromspannung für Chlorsilber bei 10 cm Elektrodenentfernung 1,25 Volt.

Stromdichte 0,3 Amper.

Zur Bereitung des Bades löst man 160 g chemisch reines kryst. salpetersaures Silberoxyd in 5 l destilliertem Wasser auf, in anderen 5 l Wasser löst man das Cyankalium und vermischt beide Lösungen. Wenn man, was besser ist, Chlorsilber verwenden will, fällt man die Lösung von 160 g Silbersalz auf die gleiche Weise, wie bei der Formel I angegeben, wäscht das gefällte Chlorsilber aus und bringt es als dünnflüssigen Brei durch die Cyankaliumlösung in Auflösung.

(IIa)	**Cyankalium 98%**	**100—120 g**
	Krystallisiertes Cyansilberkalium	**200 g**
	Dest. Wasser	**10 l.**

Die Salze sind einfach im Wasser kalt aufzulösen.

Wannen für Silberbäder. Als Behälter für die Silberbäder sind nur Steinzeug- und emaillierte Eisenwannen, sowie Holzwannen, die mit Celluloid ausgelegt sind, verwendbar.

Behandlung der Silberbäder; die Silberanoden. Es wird sehr häufig der Fehler begangen, dass den Silberbädern zu viel Cyankalium zugesetzt wird. Ein gewisser Überschuss von Cyankalium muss vorhanden sein, und dieser zulässige Überschuss ist in den gegebenen Formeln bereits berücksichtigt. Zur Lösung des in der Formel Ia aus 400 g salpetersaurem Silberoxyd hergestellten Cyansilbers sind nur ungefähr 150 g Cyankalium erforderlich, und würde man mit dieser allen Überschusses baren Lösung arbeiten, so wäre die Folge die, dass einmal das Bad dem Strome einen ziemlich grossen Widerstand bieten, der Silberniederschlag andererseits nicht gleichmässig und homogen ausfallen und die Anode sich mit Cyansilber belegen würde. Man gibt daher bei Verwendung normalen Stromes einen Mehrzusatz Cyankalium von ca. 10—12 g pro Liter Bad. Wenn man mit stärkerem Strome arbeitet, so kann aber dieser Überschuss schon zu gross sein und zur Folge haben, dass der Niederschlag nicht recht haftet und beim Kratzen aufsteigt, während bei sehr schwachem Strome die Bäder einen grösseren Überschuss ohne Nachteil vertragen. Im ganzen und grossen kann man aber das Verhältnis zwischen Feinsilber und Cyankalium in den obigen Formeln als normal betrachten und es wird bei den oben angegebenen Stromdichten der Niederschlag sich mit feiner Struktur und gut festhaftend erzeugen.

Wegen der geringen, zur Versilberung erforderlichen Badspannung werden die Elemente bei Versilberung grösserer Warenflächen nicht hintereinander auf Spannung, sondern parallel geschaltet. Keinesfalls darf eine Wasserstoffentwickelung an den Waren bemerkbar sein und der Strom muss um so mehr abgeschwächt werden, je grösser der Cyankaliumüberschuss im Bade ist.

In den nach den oben angegebenen Formeln bereiteten Silberbädern beträgt der Cyankaliumüberschuss 10 bis 12 g im Liter und man erhöht denselben nur bei denjenigen Silberbädern, die zur direkten Versilberung von Zinn und von Legierungen mit sehr hohem Nickelgehalt dienen, wie später gezeigt werden soll. Für die Bäder zur gewöhnlichen Versilberung, d. h. der leichteren Versilberung, mit 10 g Feinsilber im Liter, würde ein Cyankaliumüberschuss von 5 g schon genügen; da aber der grössere Überschuss von 10 g keine Nachteile bringt, dagegen mit geringerer Badspannung zu arbeiten

gestattet, zieht man denselben meistens vor. Die bei den einzelnen Formeln angegebene Badspannung ist nur dann giltig, wenn die Anodenfläche der Warenfläche gleich oder annähernd gleich gross ist. Wird aus Sparsamkeits-Rücksichten mit wesentlich geringeren Anodenflächen gearbeitet, so muss die Badspannung entsprechend erhöht werden, um eine der normalen Stromdichte entsprechende Strommenge in's Bad zu senden.

Ob zu wenig oder zu viel Cyankalium im Silberbade vorhanden ist, zeigen das Aussehen der versilberten Waren und die Eigenschaften des Niederschlages, andererseits das Verhalten der Silberanoden im Bade während des Versilberns und nach demselben an. Man kann als Regel betrachten, dass sich die Waren nach 10—15 Minuten langem Verweilen im Silberbade bei mässigem Strome mit einem dünnen, mattweissen Silberhäutchen überzogen haben müssen; ist dies nach dieser Zeit nicht der Fall, hat die Silberschicht einen bläulich-weissen mageren Ton, so fehlt es dem Bade an Cyankalium, bildet sich der mattweise Niederschlag dagegen schon nach 2—3 Minuten und zeigt derselbe ein krystallinisches Gefüge, resp. auch dunklen, ins Grauschwarz spielenden Ton, so ist, vorausgesetzt, dass der Strom nicht übermässig stark war, der Cyankaliumgehalt des Bades ein zu grosser. Überziehen sich Kupfer und Messing im Silberbade ohne Mithilfe des Stromes schnell und vollkommen mit Silber, so ist ebenfalls zu viel Cyankalium im Bade vorhanden.

Beim Versilbern, auch bei der leichteren Versilberung, sollte man niemals unlösliche Platinanoden, sondern stets solche aus Feinsilber anwenden, die den Silbergehalt des Bades ziemlich konstant zu halten vermögen. Ihr Verhalten und Aussehen im Bade lässt ebenfalls einen Schluss auf den zu hohen oder zu geringen Cyankaliumgehalt des Bades zu. Bleiben die Anoden während des Versilberns reinweiss, so ist sicherlich mehr Cyankalium im Bade, als nötig und wünschenswert ist; werden aber dieselben beim Versilbern grau oder schwärzlich und behalten sie diese Farbe nach dem Versilbern, wenn für eine Viertelstunde oder länger kein Strom ins Bad geleitet wird, so fehlt es an Cyankalium. Der richtige Gehalt an Cyankalium ist dagegen dann vorhanden, wenn die Anoden während der Dauer des Versilberungsprozesses einen grauen Ton annehmen, der nach Unterbrechung des Stromes allmählich, nicht plötzlich, wieder in das reine Weiss übergeht.

Den Vorschlag, statt Silberanoden Stahlbleche als Anoden für Silberbäder zu verwenden, können wir nicht billigen, besonders dann

nicht, wenn Chlorsilber zur Herstellung der Bäder verwendet wurde oder wenn andere Chloride im Bade anwesend sind. Die Chlorjonen würden Eisen in Lösung bringen, dieses mit dem Cyankalium Blutlaugensalz bilden.

Ist nun durch den Gang der Versilberung selbst, oder durch das Aussehen der Waren oder durch dasjenige der Anoden festgestellt, dass es dem Bade an Cyankalium fehlt, so hilft man durch Zusatz desselben schnell ab, gibt aber nie mehr als 2—2½ g pro Liter Bad auf einmal zu, um nicht ins andere Extrem zu fallen.

Erweist sich dagegen, dass im Bade zuviel Cyankalium anwesend ist, so muss man auf die Beseitigung des Überschusses bedacht sein und erreicht dies leicht dadurch, dass man etwas mit Wasser zu einem dünnflüssigen Brei verriebenes Cyan- oder Chlorsilber unter fleissigem Umrühren dem Bade zusetzt, wodurch der Überschuss unter Bildung des Doppelsalzes Cyansilberkalium unschädlich gemacht wird. Statt den Überschuss durch die genannten Zusätze zu beseitigen, kann man auch den elektrischen Strom als Korrektor verwenden; zu diesem Behufe hängt man möglichst viele Silberanoden an die Anodenstangen, eine einzige Silberanode als Ware an die Warenstange und lässt den Strom einige Stunden das Bad durchströmen, das überschüssige Cyankalium wird hierbei durch das sich auflösende Silber beseitigt, resp. unschädlich gemacht.

Die Silberanoden können das Bad ziemlich konstant halten, wenn durch regelmässigen Zusatz von Cyankalium in bestimmten Zeiträumen oder im Verhältnisse zur Benutzung des Bades das lösende Agens zugeführt und eine der Warenfläche gleiche Anodenfläche in Verwendung genommen wird. Da aber häufig wegen des Preises relativ kleine Anodenflächen in Aktion treten, so wird mit der längeren Betriebsdauer der Silbergehalt des Bades doch endlich schwächer und es macht sich dann eine Verstärkung durch Zusatz von Silber erforderlich.

Die Art, wie wir diese Verstärkung am besten bewirken, ist abhängig davon, ob es sich um Bäder zur Versilberung nach Gewicht, oder um solche zur leichteren Versilberung oder endlich darum handelt, ob die Bäder von früh bis Abend ohne Pause im Betrieb sind. Zum Ersatze des Silbermankos in den Bädern nach Formeln I und Ia rate ich, ausschliesslich eine Lösung von Cyansilber in Cyankalium zu verwenden oder das krystallisierte Cyansilberkalium direkt im Bade zu lösen.

Wir haben eingangs erwähnt, dass die mit Chlorsilber angesetzten Bäder bei richtiger Behandlung dieselbe Lebensdauer haben wie die mit Cyansilber bereiteten. Hierzu rechnen wir in erster Linie, dass das Verstärken des Silbergehaltes nicht durch Chlorsilber in Cyankalium gelöst, sondern durch Cyansilber erfolge, weil im ersteren Falle eine Verdickung des Silberbades durch das gleichzeitig dem Bade damit zugeführte Chlorkalium eintreten würde. Diese Verdickung bewirkt, dass sich die Niederschläge weniger homogen, und mit gröberer Struktur bilden.

Eine allmähliche Verdickung des Silberbades würde auch eintreten, wenn man statt des reinen pottaschefreien Cyankaliumpräparates mit 98—99% ein pottaschehaltiges Cyankalium verwendete.

Selbst das reingeschmolzene Cyankalium bewirkt eine, wenn auch langsam fortschreitende, Verdickung des Silberbades, da ein Teil des Überschusses an Cyankalium durch die Einwirkung der Luft zu kohlensaurem Kali umgesetzt wird, und es macht sich deshalb nötig, das gebildete kohlensaure Kali zu neutralisieren, wenn dessen Menge 6 g im Liter übersteigt. Man bediente sich hierzu früher der Blausäure, um eine Umwandlung des kohlensauren Kali in Cyankalium zu bewirken; bekanntlich zersetzt aber die Kohlensäure das Cyankalium unter Bildung von kohlensaurem Kali und Blausäure und erscheint demnach ein Zusatz von Blausäure wenig geeignet, um den beabsichtigten Zweck zu erreichen.

Man wird besser Lösungen von Cyancalcium oder Cyanbarium zusetzen, solange als sich noch ein Niederschlag von kohlensaurem Kalk bez. kohlensaurem Baryt bildet; diese Lösungen müssen aber möglichst frisch bereitet sein. Den gebildeten Niederschlag lässt man absetzen, hebert die klare Lösung ab und filtriert den Rest durch ein Papierfilter.

Da, wie oben erwähnt, je nach dem Verhältnisse der Waren- zur Anodenfläche, der Temperatur des Bades u. s. w. das Verhältnis des im Bade vorhandenen überschüssigen Cyankaliums zum Silbergehalte Änderungen erleidet, so macht es sich nötig, von einem oder dem anderen dem Bade zuzusetzen, um das richtige Verhältnis und somit die gute Wirkung des Bades zu erhalten.

Um schnell zu ermitteln, ob Silbergehalt und Cyankaliumüberschuss im Bade in dem geeigneten Verhältnisse vorhanden sind, kann man folgendermassen verfahren: Man löse 1 g chemisch reines krystallisiertes salpetersaures Silber in 20 g Wasser und gebe diese Lösung allmählich und unter beständigem Umrühren mit einem

Glasstabe zu 100 g Silberbad, das sich in einem Becherglase befindet. Wenn sich nach Zusatz der ganzen Menge Silberlösung der Niederschlag schnell auflöst, so ist ein zu grosser Cyankaliumüberschuss im Bade vorhanden und löst sich umgekehrt der Niederschlag auch nach längerem Umrühren nicht vollständig auf, so fehlt es an Cyankalium.

Über die quantitative Untersuchung des Cyankalium- und des Silbergehaltes soll unter „Untersuchung der Silberbäder" näheres beschrieben werden.

Bewegung der Silberbäder. Beim Stark-Versilbern ist die beständige Bewegung der Flüssigkeitsschichten von entschiedenem Vorteil, andernfalls bilden sich leicht Rinnen und Knospen

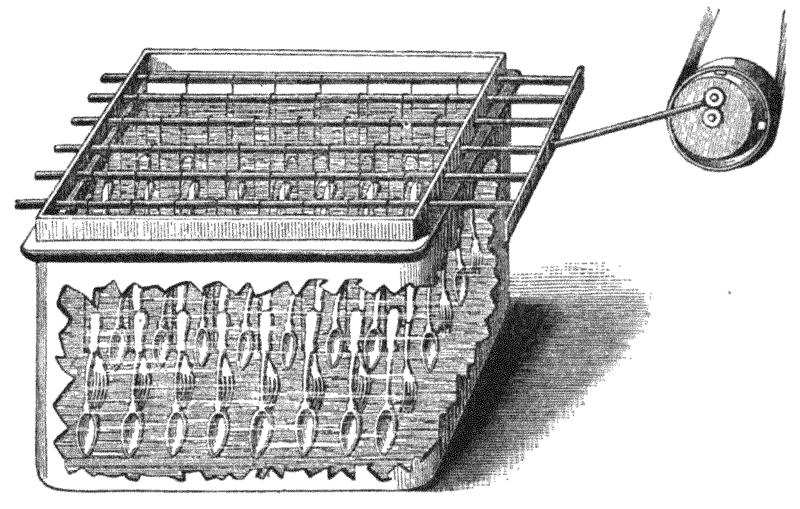


Fig. 112.

auf den versilberten Waren, ganz besonders dann, wenn die Silberbäder überkonzentriert, verdickt sind. Die vertieften Rinnen lassen sich nur dadurch erklären, dass die an den Kathoden durch Abgabe von Metall spezifisch leichter gewordenen Flüssigkeitsschichten einer Strömung nach der Oberfläche zu unterliegen; die unteren silberreicheren Schichten veranlassen an den tieferen Kathodenpartien stärkere Niederschläge, als an den oberen, sodass eine Bewegung des Bades zur Notwendigkeit wird.

Bei einem in Bewegung befindlichen Bade lässt sich mit grösserer Stromdichte niederschlagen, die Niederschläge bilden sich trotz der höheren Stromdichte mit feiner Struktur und in entsprechend kürzerer Zeit, was besonders für schwere Versilberung beachtenswert ist. Bei

der im Etablissement von Elkington in Birmingham gebräuchlichen Anordnung ruhen alle Warenstangen des Bades auf einer Kupfergarnitur, welche durch ein neben ihr angebrachtes Exzenter bei jedesmaliger Umdrehung desselben 2 cm gehoben und in ihre Ruhelage wieder zurückgebracht wird; die Garnitur ist mit der negativen Hauptleitung der Dynamomaschinen durch ein bewegliches Kupferkabel, welches den Bewegungen willig folgt, verbunden. Statt der Bewegung in vertikaler Richtung kann man auch die Waren in hozontaler Richtung bewegen nnd dadurch den gleichen Zweck erreichen. Fig. 112 stellt einen solchen Mechanismus dar, bei dem die Bewegung durch einen seitlich angebrachten Exzenter hervorgebracht wird.

Mit gleichem, wenn nicht besserem Erfolge kann man ein mechanisch bewegtes Rührwerk, wie solches unter „Kupfergalvanoplastik" beschrieben werden soll, verwenden, bei welchem mehrere um einen Drehpunkt bewegliche Glasstäbe das Bad in beständiger Bewegung erhalten.

Wir müssen hier auch einer Erscheinung bei Silberbädern gedenken, die ziemlich wunderbar, aber noch nicht erklärt ist. Ein geringer Zusatz von gewissen und besonders organischen Substanzen, der aber nicht plötzlich und in nicht zu grosser Quantität erfolgen darf, bewirkt eine glänzende, vollere und besser haftende Versilberung, als sie in neuen Bädern erzielt werden kann. Elkington beobachtete, dass ein Zusatz von einigen Tropfen Schwefelkohlenstoff zum Silberbade die Versilberung glänzend macht, andere wollen mit Erfolg eine Lösung von Jod in Chloroform, Guttapercha in Chloroform, sowie schwere Kohlenwasserstoffe Teeröle zu gleichem Zwecke verwendet haben. Nach unseren Erfahrungen wird ein Silberbad in dem Masse besser, als es geringe Mengen organischer Substanz aus Staub und Luft aufnimmt, dagegen ist es uns nie gelungen, die Beobachtung Elkingtons bestätigen zu können, dass durch Zusatz von Schwefelkohlenstoff oder einer der genannten Lösungen organischen Ursprunges, weder in minimalen noch erheblicheren Mengen, eine wesentliche Beeinflussung der Bildung des Niederschlages oder eine Änderung des Aussehens desselben bewirkt wird. Durch den Versuch Silberbäder durch Zusatz derartiger Ingredienzen zu blank arbeitenden Bädern umzuformen, sind schon viele Silberbäder gänzlich verdorben worden und raten wir deshalb von derartigen Experimenten ab. Dagegen können wir bestätigen, dass neue Silberbäder durch Zusatz von einigen Tropfen Salmiakgeist sich rascher zu regelrechten Niederschlägen bequemten, als ohne diesen Zusatz.

Gelber Ton der Versilberung. Die versilberten Waren zeigen oftmals schon nach dem Versilbern einen gelben Ton statt eines rein weissen, oder werden an der Luft gelb, und man schreibt dies der Bildung basischer Silbersalze im Niederschlage zu. Zur Behebung dieses Übelstandes ist vorgeschlagen worden, die Waren bei unterbrochenem Strome noch einige Minuten im Silberbade zu belassen, wodurch die basischen Salze vom Cyankalium des Bades gelöst werden; oder die Waren für einige Sekunden als Anoden zu behandeln, indem man den Warenpol mit den Anodenstangen, den Anodenpol mit den versilberten Waren in Kontakt bringt, wodurch ebenfalls die Entfernung der basischen Silbersalze erreicht wird. Andere Praktiker halten zu gleichem Zwecke eine warme Cyankaliumlösung in Bereitschaft, in die sie die versilberten Gegenstände eine halbe Minute eintauchen. Irgend eins der angegebenen Verfahren führt zum Ziele.

Silberlegierungen. Von einigen Autoren ist vorgeschlagen worden, den Silberbädern eine Lösung von Nickelcyanür in Cyankalium zuzusetzen, um einen Niederschlag von einer Silber-Nickellegierung zu erhalten, die sich durch grössere Härte und die Eigenschaft, nicht so leicht dunkel anzulaufen auszeichnen soll. Verfasser hat Lösungen von Cyansilber und Cyannickel in Cyankalium in allen möglichen Verhältnissen und unter den verschiedenen Stromspannungen elektrolysiert, die erhaltenen Niederschläge analysiert und es gelang nicht, mehr als ganz unbedeutende Spuren von Nickel im Silberniederschlage nachzuweisen, die auf die Härte und Haltbarkeit des Silbers von geringem Einfluss sind.

Die London Metallurgical Company sucht die grössere Härte und Widerstandsfähigkeit durch Zusätze von Cyanzink oder Cyancadmium zu erreichen und hat ihrem Verfahren den Namen Arcas-Versilberung gegeben. Nach der Patentschrift soll ein Zusatz von 25—30% Zink bez. Cadmium zum Silber das Anlaufen der Versilberung vollkommen verhindern, den Niederschlag ausserdem glänzend und hart ausfallen lassen.

Zur Ausführung der Arcas-Versilberung wird die entsprechende Menge Zink oder Cadmium, bez. ein Gemisch beider Metalle in Cyanzinkkalium bez. Cyancadmiumkalium übergeführt und diese Lösung mit einer entsprechenden Menge Cyansilberkalium-Lösung mit kleinem Überschusse von Cyankalium gemischt. Als Anoden sollen Bleche, die aus Silber-Zink-Legierung oder Silber-Cadmium-Legierung hergestellt sind, verwendet werden.

Dieses Verfahren ist von Sprague, Urquhart u. a. günstig beurteilt worden, ferner halten einige Praktiker in England die Arcas-Versilberung für fähig, die Vernickelung für manche Gegenstände, hauptsächlich Fahrradteile, mit Erfolg zu ersetzen. Die Versuche des Verfassers konnten aber die günstigen Urteile nicht bestätigen und mag bezüglich der Details der Resultate auf frühere Ausgaben dieses Handbuches verwiesen werden.

Die Zersetzungsspannung von einer Lösung von Cyansilberkalium und einer solchen von Cyancadmiumkalium liegen unserer Ansicht nach zu weit auseinander, um anstandslos Niederschläge von einer gleichen Zusammensetzung und in genügender Dichte und Stärke zu erzielen.

Ausführung des Versilberns. A. Versilbern nach Gewicht. Kupfer, Messing und alle Kupferlegierungen lassen sich nach vorhergegangener Amalgamation (Verquicken) direkt versilbern; Eisen, Stahl, Nickel, Zink, Zinn, Blei, Britannia müssen vorher verkupfert oder vermessingt, dann verquickt werden, ehe sie versilbert werden können.

Die mechanische und chemische Vorbereitung der Waren für den Versilberungsprozess ist die gleiche, wie Seite 171 bis 212 beschrieben; auch hier ist eine ganz sorgfältige und vollkommene Entfettung und gute Dekapierung ein Haupterfordernis, wenn man gut haftende Niederschläge erzielen will.

Die Waren kommen selten roh zur Versilberung, sondern werden fast ausnahmslos geschliffen und poliert, die Politur treibt man aber nicht bis zum vollkommensten Hochglanz, weil der Silberniederschlag auf einer solchen hochglanzpolierten Fläche weniger gut haftet, und hat man solche feinpolierten Waren zu versilbern, so benimmt man ihnen die Glätte durch Abreiben mit Bimssteinpulver, Schmirgel und dergl. oder durch Gelbbrennen bei Kupferlegierungen.

Die Behandlung des Kupfers und seiner Legierungen Neusilber und Messing, und um diese handelt es sich gewöhnlich bei der Gewichtsversilberung, ist demnach folgende:

1) Entfetten durch heisse Ätzlauge (Kali- oder Natronlauge) in der Konzentration von 1 T. Ätzkali zu 8—10 T. Wasser, oder durch Abbürsten mit dem Seite 210 erwähnten Kalkbrei.

2) Abbeizen in einer Mischung von 1 Gewichtst. Schwefelsäure 66° Bé. mit 10 Gewichtst. Wasser; dieses Abbeizen ist nur

erforderlich, wenn es sich um nicht bearbeitete Gussflächen handelt; geschliffene Waren können nach dem Entfetten sogleich nach 3) behandelt werden.

3) Abreiben mit einem Tuchlappen, der in ein feines Bimssteinpulver oder Schmirgel getupft worden, worauf das Pulver durch Wasser zu enfernen ist.

4) Gelbbrennen durch die Vorbrenne, Abspülen in heissem Wasser und rasches Durchziehen durch die Glanzbrenne (Seite 205); hierauf gründliches Abspülen in mehreren Wässern. Die Behandlung in der Glanzbrenne kann unterbleiben, wenn die Vorbrenne eine genügend reine metallische Fläche erzeugte.

5) Amalgamieren (Verquicken) durch Eintauchen in eine Quecksilberlösung, die Quickbeize genannt, bestehend aus einer Lösung von 10 g salpetersaurem Quecksilber in 1 l Wasser, dem man unter Umrühren in kleinen Portionen so lange reine Salpetersäure zusetzt, bis eine klare Flüssigkeit resultiert.

Wir geben zum Verquicken einer schwachen Lösung von Cyanquecksilberkalium in Wasser den Vorzug, weil die saure Quickbeize die Metalle brüchig macht. Die von uns zur Gewichtsversilberung verwendete Quickbeize besteht aus 20—25 g Cyanquecksilberkalium, 25 g Cyankalium 99 $^0/_0$ pro 1 l Wasser. Es ist zu beachten, dass die verquickten Gegenstände rasch in das Bad gebracht werden müssen, anderfalls stets ein Brüchigwerden der dünneren, aus Blech gefertigten Waren die Folge sein wird; denn das auf der Oberfläche gebildete Amalgam verquickt solche Bleche bis ins Innere, wenn nicht durch baldige Silberauflage und Bildung von Silberamalgam diese Wirkung verhindert wird. In der Quickbeize verbleiben die Waren nur solange, bis sie sich überall verquickt zeigen, also gleichmässig weiss geworden sind, worauf man sie

6) in reinem Wasser abspült und mit einer weichen Bürste übergeht, falls die Verquickung nicht einen weissen, sondern einen grauen Ton hat.

Die Waren kommen nun ins Silberbad und werden an den Warenstangen mittels Kupferdrähte oder besser reiner Silberdrähte befestigt. Bei Verwendung der letzteren hat man den Vorteil, dass man sie, wenn sie durch zu starken Niederschlag zum Anhängen der Waren unbrauchbar geworden sind, durch Auflösen in Salpetersäure direkt in reines salpetersaures Silber überführen und zum Ansetzen neuer Bäder oder zur Verstärkung alter verwenden kann, oder aber dass man sie als Anoden benutzt.

Wenn man stets bestimmte Gegenstände, wie z. B. Gabeln und Löffel zu versilbern hat, so kann man sich Kupferdrähte in der Weise biegen, wie es durch Fig. 113 veranschaulicht wird. Um einen Silberniederschlag auf den Stellen der Drähte zu verhindern, die nicht zur Vermittelung des Kontaktes dienen, überzieht man diese mit geschmolzener Ebonitmasse oder Guttapercha und lässt nur die Öse, in welche die Gabeln oder Löffel eingelegt werden und das obere Ende zum Anhängen an die Warenstange frei. Auch hierfür sind Silberdrähte vorteilhafter.

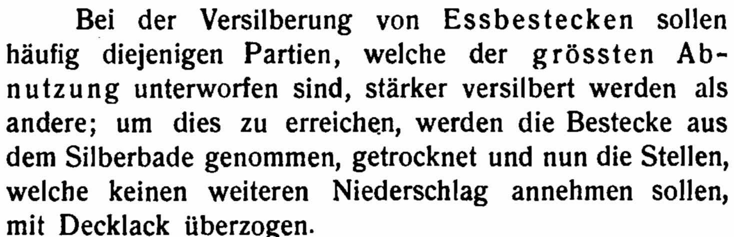


Fig. 113.

Bei der Versilberung von Essbestecken sollen häufig diejenigen Partien, welche der grössten Abnutzung unterworfen sind, stärker versilbert werden als andere; um dies zu erreichen, werden die Bestecke aus dem Silberbade genommen, getrocknet und nun die Stellen, welche keinen weiteren Niederschlag annehmen sollen, mit Decklack überzogen.

Silberwarenfabriken, welche immerfort solche Bestecke versilbern, wenden zu diesem Zwecke ein anderes Verfahren an. Nachdem der Niederschlag für die weniger strapazierten Teile stark genug ist, werden die Löffel oder Gabeln in Hartgummischalen eingelegt, in denen sich Ausschnitte an den Stellen befinden, die noch stärker versilbert werden sollen. Ein sich etwa bildender Rand wird später durch den Polierstahl ausgeglichen.

Oder es werden nach D. R. P. 76975 bei Löffeln zwischen deren Innenseiten und den Anoden Schirmbleche aus Celluoid o. A. gehängt, welche eine Verstärkung dieser der Abnutzung in geringerem Masse unterworfenen Partien nur in unbedeutendem Masse gestatten, während die äusseren Seiten weiter versilbern.

J. Buck*) hängt zur Erzielung des gleichen Zweckes die Löffel derart in ein Gestell, dass je zwei Löffel mit ihren Innenseiten gegeneinander gewendet sind und nur an den Aussenseiten Anoden angeordnet sind.

Man leitet bei Beginn der Versilberung einen etwas kräftigeren Strom ins Bad, damit der erste Silberaufschlag ziemlich rasch erfolge und regelt den Strom nach 3 Minuten derart, dass nach 10—15 Minuten die Waren mit einem matten dünnen Silberhäutchen überzogen sind. In diesem Stadium nimmt man sie aus dem Bade, sieht nach, ob alle Teile gleichmässig Silber angenommen haben,

*) D. R. P. 126053 (erloschen).

und kratzt sie mit einer nicht zu feinen Messingkratzbürste durch, wobei der Niederschlag nicht aufsteigen darf; halten die Waren ein scharfes Kratzen aus, so ist auch ein Aufsteigen des Niederschlages beim Polieren nicht zu befürchten.

Waren einzelne Stellen ohne Silberniederschlag geblieben, so kratzt man diese unter Anwendung von Weinsteinpulver ganz besonders scharf. Nach dem Kratzen entfettet man zur Vorsicht nochmals durch Überbürsten mit Kalkbrei, um etwaige von der Berührung mit den Händen herrührende Unreinigkeiten zu beseitigen, dekapiert durch Eintauchen in eine Cyankaliumlösung, spült ab, verquickt nochmals und bringt nach sorgfältigem Abspülen ins Bad zurück. Vor einer Verunreinigung des Bades mit Quickbeize muss man sich in acht nehmen, die Beize würde bald das Silberbad verderben.

Die Waren verbleiben nun im Bade bei normaler Stromdichte so lange, bis der Niederschlag das der gewünschten Stärke entsprechende Gewicht erreicht hat; Essbestecke erhalten einen Niederschlag von 60—100 g Silber per Dutzend.

Gewichtsbestimmung. Um das Gewicht des Niederschlages kontrollieren zu können, verfährt man folgendermassen: Die eine Wagschale einer empfindlichen Balkenwage hängt man aus und ersetzt sie durch einen vertikalen Messingstab, der der anderen Wagschale das Gleichgewicht hält. Unter diesen Stab stellt man ein mit reinem Wasser gefülltes Gefäss von genügendem Durchmesser und genügender Tiefe, dass die an den Stab aufgehängten Waren im Wasser des Gefässes ganz untertauchen können, ohne die Wandungen desselben irgendwo zu berühren. Angenommen nun, es sollen mehrere Dutzend Löffel gleicher Grösse und Form gleichzeitig mit einem Niederschlage von bestimmtem Gewichte versehen werden, so genügt es, das Gewicht des Niederschlages eines einzigen Löffels zu kontrollieren, und wenn dieser den erforderlichen Niederschlag erlangt hat, werden auch die anderen Löffel mit einem Silberüberzug von gleicher Stärke bedeckt sein, wie der Probelöffel. Nach dem Verquicken und sorgfältigen Abspülen der Löffel hängt man einen derselben an den Messingstab der Wage derart, dass er ganz unter Wasser taucht, stellt das Gleichgewicht derselben durch Auflegen

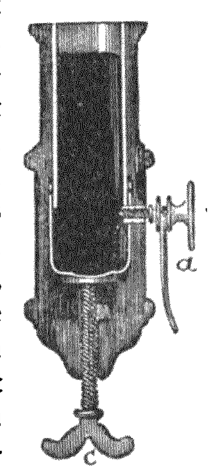


Fig. 114.

von Bleischrot auf die Wagschale her und legt das Gewicht, welches dem Niederschlage eines Löffels entsprechen soll, hinzu. Nun bringt man den gewogenen Löffel samt den übrigen ins Bad, und lässt den Versilberungsprozess auf bekannte Weise fortschreiten; nach einiger Zeit hebt man den tarierten Löffel aus dem Bade, spült ihn mit Wasser gut ab und hängt ihn an den Messingstab der Wage; bewirkt er noch nicht die Gleichgewichtsstellung der letz-

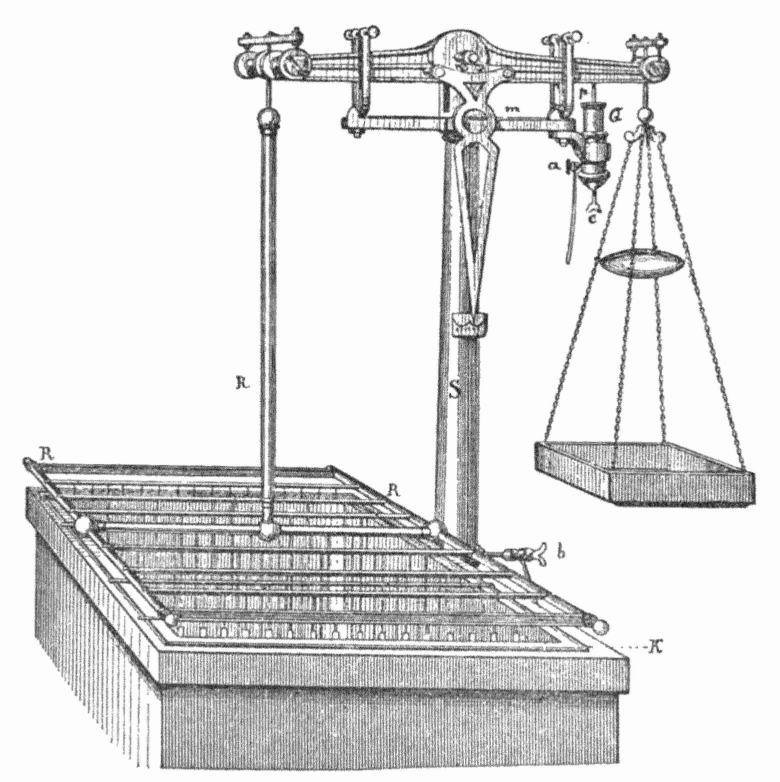


Fig. 115.

teren, so wird er ohne Zeitverlust ins Bad zurückgebracht, nach einiger Zeit wieder gewogen und so fort, bis das Gewicht des Löffels jenem der Schrotkörner und der aufgegesetzten Gewichte gleich ist. Man unterbricht dann die Stromzuleitung zum Bade und nimmt auch die übrigen Löffel heraus. Zu berücksichtigen ist aber der Auftrieb des unter Wasser gewogenen Niederschlags und es ist hierfür die erforderliche Gewichtskorrektur zu machen (s. später).

Ein vollkommenerer Wägeapparat ist die zuerst von Brandely angewendete, später von Roseleur verbesserte metallometrische Wage, Fig. 115.

Die gusseiserne Säule *S* trägt den Wagebalken, an dessen einer Seite sich die Wagschale, an der anderen die Metallstange nebst Stangengerüst *R* zum Anhängen der zu versilbernden Waren befinden. Auf der die Silberlösung enthaltenden Wanne befindet sich eine mit dem Anodenpol durch die Klemmschraube *b* verbundene Kupfergarnitur *K*, auf der die Anodenstangen ruhen, während der negative Strom den am Stangengerüst *R* befindlichen Waren durch den in das Quecksilbergefäss *Q* tauchenden Metallstift *p* zugeführt wird. Der Apparat *Q* in Fig. 114 vergrössert, besteht aus einem Eisenrohre, welches durch einen Ebonitring mit Arm an dem die Sicherungsklammern tragenden Balken *m* festgeschraubt und gleichzeitig dadurch von der Wage isoliert ist. Im Eisenrohre befindet sich Quecksilber, dessen Niveau durch einen eisernen Kolben vermittelst der Schraube *c* höher oder tiefer gestellt werden kann; durch die Schraube *a* steht der negative Pol der Stromquelle mit dem Quecksilberrohre in Verbindung. Der Betrieb ist nun einfach folgender. Wenn die Wage nach Einhängen der zu versilbernden Waren durch aufgelegte Gewichte ins Gleichgewicht gebracht ist, stellt man durch die Schraube *c* das Niveau des Quecksilbers im Rohre *Q* so ein, dass der am Balken befindliche Platinstift *p* das Quecksilber gerade berührt; nun legt man auf die Wagschale das Totalgewicht des Silberniederschlags, der auf die Waren gebracht werden soll, hinzu, wodurch der Platinstift weiter in das stromführende Quecksilber eintauchen wird, so weit als die eine am Balken *m* befindliche Sicherheitsklammer dies gestattet. Durch das Eintauchen des Platinstiftes *p* in das Quecksilber ist der Strom geschlossen; die Versilberung der Waren beginnt und schreitet fort, bis der Niederschlag das Gewicht, welches auf die Wagschale gelegt wurde, erreicht hat. In diesem Falle tritt Gleichgewichtsstellung der Wage ein; der Platinstift *p* wird eben das Quecksilber noch berühren und jede weitere Gewichtsvermehrung des Niederschlags wird das Niedergehen der das Stangengerüst tragenden Seite des Wagebalkens und somit die Aufhebung des Kontaktes zwischen Platinstift und Quecksilber bewirken, wodurch nun aber die Stromzuführung unterbrochen ist. Wenn nun der Galvaniseur nicht bei der Hand ist, um die Waren aus dem Bade zu entfernen, so wird ein Teil des Silberniederschlages durch

den Cyankaliumüberschuss des Bades wieder gelöst, die Wagschale wird herabgehen, wodurch der Platinstift mit dem Quecksilber wiederum in Berührung kommt und die Waren werden infolge des dadurch erzeugten Stromschlusses weiter versilbern, bis das ursprüngliche Silbergewicht wieder niedergeschlagen ist. Es ist ersichtlich, dass man bei Benutzung einer solchen metallometrischen Wage den Prozess auch über Nacht sich selbst überlassen kann, ohne befürchten zu müssen, dass mehr Silber als beabsichtigt niedergeschlagen wird.

Es ist nun aber zu berücksichtigen, dass das Gewicht eines Körpers unter Wasser geringer ist, als in der Luft gewogen, und zwar um so viel geringer, als das Gewicht des Volumens Flüssigkeit, welche durch den betr. Körper verdrängt wird, beträgt. Das spezifische Gewicht des Silbers ist 10,5, es wiegt also 1 ccm Silber 10,5 mal mehr als 1 ccm Wasser, sodass 10,5 g Silber in der Luft gewogen unter Wasser nur 10,5—1 = 9,5 g wiegen werden. Da das spezifische Gewicht des Silberbades grösser als das des Wassers ist, bei neuen Bädern ca. 5° Bé. = 1,035, so werden 10,5 g Silber während des Eintauchens in das Silberbad nur 10,5—1,035 = 9,465 g wiegen. Wir haben also zur Ermittelung des auf die Wagschale zu legenden Gewichts, welches dem wirklichen Gewichte des Silberniederschlages entspricht, das verlangte Gewicht des Niederschlages mit 9,465 zu multiplizieren und mit 10,5 zu dividieren oder, was dasselbe ist, mit 0,901 zu multiplizieren. Angenommen, es sollen auf Bestecke 300 g Silber niedergeschlagen werden, so wären auf die Wagschale nicht 300 g, sondern nur 300 × 0,901 = 270,3 g aufzulegen. Das Eigengewicht, welches die Waren vor dem Versilbern besitzen, bleibt unberücksichtigt, da ja die Objekte unter der Lösung tariert werden und bis zur Beendigung des Prozesses in der gleichen Badflüssigkeit verbleiben. Es müssten also nach vorstehender Rechnung rund 10 % des gewünschten Silbergewichts weniger auf die Wagschale gelegt werden; da aber auch Silberniederschlag auf den Anhängedrähten erfolgt, so hat sich in praxi gezeigt, dass mit einer Reduktion des Gewichts um 4 bis 5 % das Richtige getroffen wird.

Fig. 116 zeigt eine im Betriebe befindliche metallometrische Wage mit der Schaltung des Stromregulators, Voltmeters und des Silberbades und ist ohne weiterere Erläuterung verständlich. Diese metallometrischen Wagen müssen natürlich äusserst sorgfältig konstruiert sein, um bei einer Belastung von ca. 5 kg genaue Wägungen zu ermöglichen. Die von Dr. G. Langbein & Co. gebauten Wagen geben bei 5 kg Belastung einen deutlichen Ausschlag von 1 Skalen-

strich für $^1/_{20}$ g Niederschlag, besitzen also eine für unsere Zwecke mehr als genügende Empfindlichkeit.

Diese metallometrischen Wagen werden von allen soliden Versilberungsanstalten für Tafelbestecke verwendet, um sicher zu gehen, weder sich noch andere entweder durch zu starke oder durch zu geringe Silberauflage zu schädigen. Auch für Kaffeekannen, Thee-

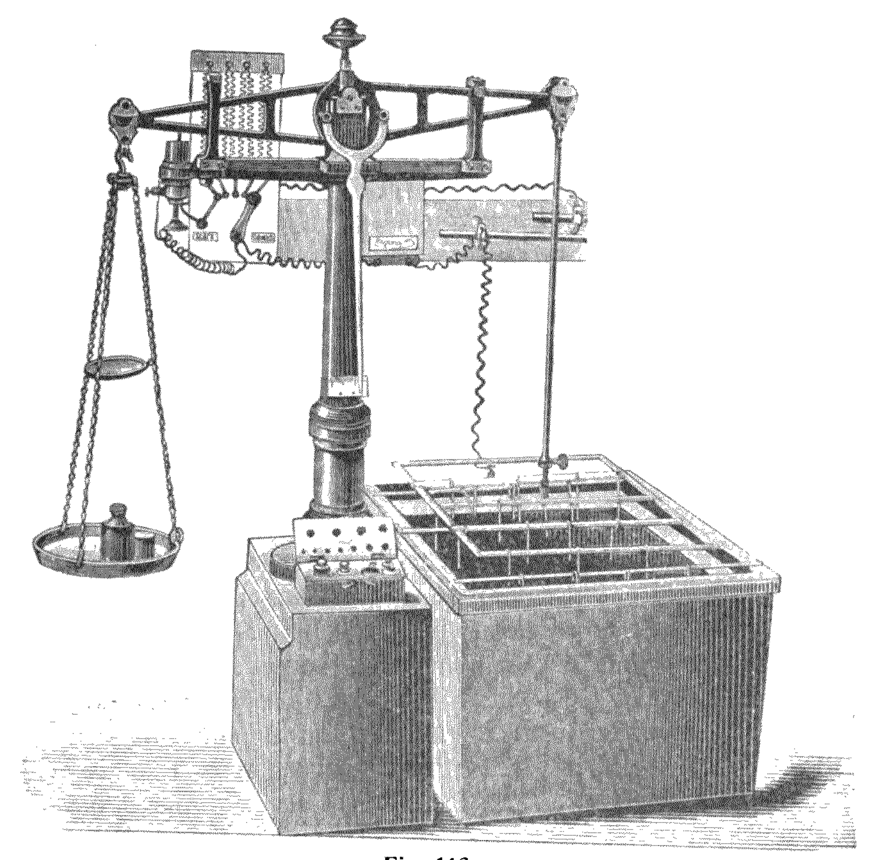


Fig. 116.

kannen, Zuckerdosen, und dergl. voluminösere Objekte ist die Wage von Vorteil, es ist aber bei solchen Gegenständen behufs Erzielung einer gleichmässigen starken Silberauflage auf allen Teilen der Anodenanordnung eine besondere Beachtung zu schenken. Es ist klar, dass diejenigen Teile der runden Geräte bei Verwendung von geraden Silberanoden stärker versilbern müssen, welche den Anoden am nächsten sich befinden, und dass die von den Anoden entfernteren Partien eine schwächere Silberauflage erhalten. Dies geschieht

aber auch in jedem Silberbade, welches ohne Verbindung mit einer metallometrischen Wage arbeitet; letztere zeigt naturgemäss nur das Gesamtgewicht des Niederschlages auf allen Waren des Bades an, und man muss dafür sorgen, dass sich der Niederschlag überall gleichmässig bilden kann. Dies geschieht, wenn man zylindrisch gebogene Anoden verwendet, welche die runden Gegenstände möglichst in gleicher Entfernung umgeben, ferner durch öfteres Umhängen der Waren, um entfernter gewesene Partien, nach einiger Zeit mehr in die Anodennähe zu bringen und dergl.

Pfanhauser jr. benutzt zur Gewichtsbestimmung der Niederschläge eine Voltametrische Wage*), eine Verbindung des Voltameters mit einer Wage, deren Prinzip nach Ferchland**) dem Edison'schen „registrierenden Voltameter“ gleich ist.

Ein Kupfervoltameter ist ein Apparat, welcher die durch eine saure Kupfervitriollösung (1000 g Wasser, 200 g Kupfervitriol, 50 g konz. Schwefelsäure und 20 g Alkohol) in einer gewissen Zeit geleitete Strommenge durch die Menge des an der Kathode elektrolytisch abgeschiedenen Kupfers zu bestimmen gestattet. In die Lösung tauchen zwei Kupferanoden, zwischen denen sich eine Kupferkathode befindet; letztere ist genau gewogen und wird, nachdem ein Strom eine genau gemessene Zeit lang das Voltameter durchflossen, nach Waschen mit Wasser, Abspülen mit Alkohol und Trocknen wieder gewogen. Aus der Gewichtszunahme ist die Strommenge, welche das Voltameter durchflossen hat, leicht zu berechnen, da ein Amper in einer Stunde 1,184 g Kupfer niederschlägt.

Schaltet man nun ein solches Kupfervoltameter in die Stromleitung eines Silberbades derart ein, dass der Strom das Bad und das Voltameter hintereinander durchwandert, so muss, da nach dem Kirchhoff'schen Gesetze die Stromstärke in allen Punkten eines Stromkreises gleich gross ist, dieselbe Strommenge durch das Bad, wie durch das Voltameter fliessen. Nach dem Faraday'schen Gesetze verhalten sich bekanntlich die Niederschlagsmengen der Metalle wie ihre elektrochemischen Äquivalente, es wird sich demnach die abgeschiedene Kupfermenge zur niedergeschlagenen Silbermenge wie 1,184:4,025 verhalten; ist also die abgeschiedene Kupfermenge bekannt, so ist das Gewicht des Silberniederschlages leicht zu berechnen.

Bei der Voltametrischen Wage von Pfanhauser ist die Kupferkathode an dem metallischen Balken einer kleineren Wage leitend auf-

*) D. R. P. 120843.

**) Zeitschrift für Elektrochemie. 1891. Nr. 71.

gehängt; durch Auflegen von Gewichten oder Schrotkörnern auf die an der anderen Seite des Balkens befindliche Wagschale wird das Gleichgewicht hergestellt. Um nun das Gewicht zu ermitteln, welches dem gewünschten Silberniederschlage entspricht, hat man dieses mit 1,184 zu multiplizieren und durch 4,025 zu dividieren. Die gefundene Anzahl Gramm ist das Gewicht, welches der Kupferniederschlag im Kupfervoltameter erreichen muss, um dem gewünschten Gewichte des Niederschlages im Silberbade zu entsprechen. Das ermittelte Gewicht ist auf die Schale der Wage zu legen. Eine ähnliche Vorrichtung, wie sie bei der metallometrischen Wage beschrieben, unterbricht automatisch die Stromzuführung, nachdem das Gewicht des Niederschlages erreicht ist und sei bezüglich der näheren Einzelheiten auf die Originalabhandlung*) verwiesen.

Gegenüber der metallometrischen Wage hat die voltametrische Wage Nachteile und Vorteile.

Die Umrechnung des erforderten Gewichts des Silberniederschlages auf das entsprechende Kupfergewicht ist ja ebenso leicht auszuführen, wie die Gewichtskorrektur für den unter der Badflüssigkeit gewogenen Niederschlag bei der metallometrischen Wage; aber auch diese Korrektur muss selbstverständlich noch besonders bei der voltametrischen Wage bewirkt werden und sie gestaltet sich hier komplizierter, weil das spezifische Gewicht des Kupfers geringer ist, als dasjenige des Silbers.

Sodann ist zu berücksichtigen, dass die voltametrische Wage nur dann ohne weiteres zuverlässige Resultate gibt, wenn die Stromausbeute des Silberbades konstant bleibt und genau gleich derjenigen der Kupferlösung im Voltameter ist, andernfalls sich eine dritte Korrektur des Gewichts erforderlich macht. Die Stromausbeute im Kupfervoltameter ist 100, diejenige neuer Silberbäder 98—99 %; es wird also die gleiche Strommenge, welche auf der Kupferkathode des Voltameters 100 g Kupfer niederschlägt, in Silberbädern mit 98 % Stromausbeute statt rund 340 g Silber, nur 333,2 g und in Bädern mit geringerer Stromausbeute noch weniger niederschlagen. Es muss also, um ein dem gewünschten Gewichte des Silberniederschlages genau entsprechendes Gewicht des Kupferniederschlages zu ermitteln, die Stromausbeute des betreffenden Bades genau festgestellt und zeitweilig kontrolliert werden.

Diese dreifachen Umrechnungen nebst der Bestimmnng der Stromausbeute wollen uns doch etwas zu kompliziert erscheinen, um

*) Zeitschrift für Elektrochemie. 1891. Nr. 67.

sie dem Bedienungspersonale der Bäder überlassen zu können, während für das Laboratorium die voltametrische Wage in der Hand des wissenschaftlich Gebildeten sich stets bewähren wird.

Nicht ausser Acht zu lassen ist die erhöhte Stromspannung, wenn eine voltametrische Wage in den Stromkreis eingeschaltet wird. Da die Voltameterlösung und das Silberbad hintereinander geschaltet sind, ist ungefähr die doppelte Spannung erforderlich und diese grössere Arbeitsleistung verteuert die Stromkosten; indessen ist dieser Punkt unserer Ansicht nach nicht von solcher Bedeutung, als dass dadurch die Verwendung voltametrischer Wagen verhindert werden könnte, wenn sich sonst ihre Handhabung einfacher gestaltete.

Die Vorteile der voltametrischen Wagen bestehen darin, dass sie nicht unbedingt in der Nähe des Bades aufgestellt werden müssen, sondern, wenn dies gewünscht wird, in besonderen trockenen Räumen, in denen sie den Einflüssen der feuchten Atmosphäre der Bäderräume entzogen sind. Diese Einflüsse werden aber meist überschätzt, und wir haben metallometrische Wagen im Betriebe, die seit 15 Jahren noch tadellos präzis funktionieren, weil die Schneide aus angelassenem Stahle, der dem Rosten ziemlich gut widersteht, in Achatlagern arbeitet. Sodann ist die geringere Belastung der Balken bei den voltametrischen Wagen günstig, da die ganze Konstruktion der Wage schwächer gehalten sein kann, was wiederum die Herstellungskosten günstig beeinflusst.

Ein sowohl den metallometrischen, wie auch den voltametrischen Wagen anhaftender Nachteil ist der, dass der Strom durch den Wagebalken, die Schneiden und Stahllager fliessen muss, um in das Bad gelangen zu können, feine Schneiden aber für den Transport grösserer Strommengen nicht besonders geeignet sind.

Die Vorteile der metallometrischen Wagen, nämlich die einfache Bedienung und bei Berücksichtigung des Auftriebs, die absolute Sicherheit des Resultats lassen sich mit dem Vorteilen der voltametrischen Wage, d. i. die geringere Belastung, beliebig entfernte Aufstellung und grössere Billigkeit durch folgende von Neubeck ersonnene Kombination zu Nutze machen.

Schaltet man vor das Silberbad ein kleineres Kontrollbad ein, welches die genau gleiche Zusammensetzung wie das Silberbad des Betriebes hat, oder mit anderen Worten, welches dem letzteren entnommen ist, so muss auch, gleiche Stromdichte vorausgesetzt, die Stromausbeute beider Bäder die gleiche sein. Wenn man nun als Kathoden für dieses Kontrollbad ganz dünne Silberbleche von 0,05 bis

0,1 mm verwendet, deren Oberfläche derjenigen der Waren im Bade annähernd gleich ist, so wird das Gewicht der Kathoden einmal ein wesentlich geringeres sein als dasjenige der Waren im Bade, z. B. einer gleich grossen, von Löffeln repräsentierten Oberfläche, und die Wage kann demgemäss schwächer konstruiert sein; anderseits wird die Stromdichte im Kontrollbad derjenigen im Silberbade annähernd gleich sein.

Das Dutzend Löffel wiegt durchschnittlich 540 bis 550 g und besitzt eine Oberfläche von ca. 13,2 qdm; die gleiche Oberfläche in Silberblech von 0,1 mm wiegt ca. 70 g, bei Blechen von 0,05 mm

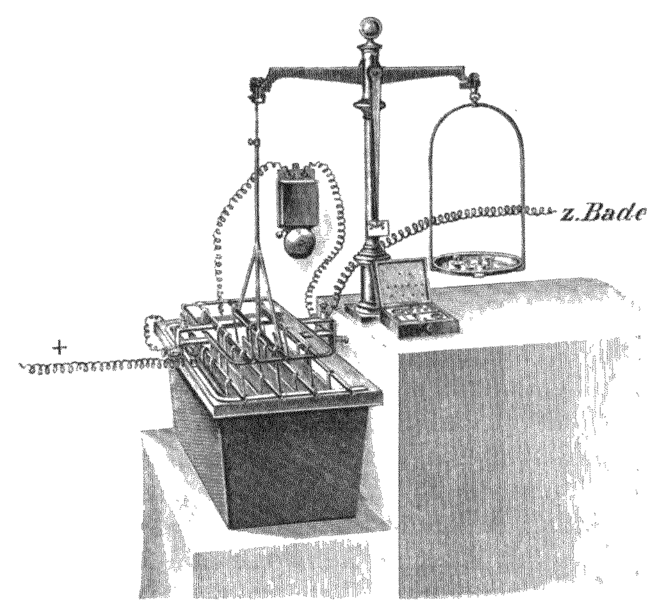


Fig. 117.

35 g, die Belastung der Ware ist also $7^1/_2$ bis 15 mal zu Anfang geringer, als sie bei der metallometrischen Wage ist und wenn die Kathoden beim Erreichen einer Stärke von ca. $^1/_2$ mm umgehängt werden, immer nur etwa halb so gross.

Lässt man den Strom durch das Kontrollbad, dann durch das Silberbad fliessen, so wird im ersteren die genau gleiche Menge Silber niedergeschlagen, wie im letzteren; verbindet man also die Kathoden des Kontrollbades mit einer Wage, so wird sich die im Silberbade auf den Waren niedergeschlagene Metallmenge genau ermitteln lassen.

Diese Überlegungen führten zur Konstruktion des voltametrischen Kontrollapparates (Fig. 117), der mit jeder beliebigen billigen

Balkenwage verbunden werden kann. Bei dem von Dr. Langbein & Co. gebauten Apparate*) ist die Einrichtung folgende:

In dem Kontrollbade befinden sich zwischen einer Reihe stärkerer Silberanoden, welche auf einem gemeinschaftlichen Anodenrahmen gelagert sind, die am Kathodenrahmen mittels Platindrähten aufgehängten dünnen Silberbleche. Der Anodenrahmen ist mit der + Leitung der Stromquelle verbunden. An zwei gegenüberliegenden Punkten des das Kontrollbad enthaltenden Behälters sind je 2 metallische Anschlagwinkel befestigt; jeder Anschlagwinkel besitzt zwei von einander isolierte Kontakte, von denen der obere mit dem Silberbad in leitender Verbindung steht, während der untere mit einem Läutewerke in Kontakt ist. Man hängt nun so viel Anoden- und Kathodenbleche in das Kontrollbad ein, dass deren Oberfläche derjenigen der Waren im Bade annähernd gleich ist, legt auf die Gewichtschale der Wage die erforderlichen Gewichte oder Schrotkörner, um das Gleichgewicht herzustellen und fügt unter Berücksichtigung des auf Seite 356 Angeführten das berechnete, korrigierte Gewicht des Silberniederschlages zu. Dadurch schlagen die am Kathodenrahmen befindlichen Kontaktstifte an die oberen Metallwinkel, der Strom fliesst also vom Kontrollbade zum Silberbade. Erreicht der Silberniederschlag im Kontrollbade das gewünschte Gewicht, so ist die gleiche Silbermenge auch im grossen Silberbade auf die Waren niedergeschlagen, der Kathodenrahmen sinkt, und die Kontaktstifte legen sich auf die unteren Metallwinkel des Kontrollbades auf, wodurch einmal der Stromlauf nach dem Silberbade unterbrochen, der Kontakt mit dem Läutewerke aber hergestellt und somit Nachricht gegeben wird, dass die Waren aus dem Bade zu entfernen sind.

Entgegen dem Prinzipe der metallometrischen und der Voltametrischen Wage ist also der Wagebalken hier von der Stromleitung ganz ausgeschlossen.

Haben die Kathoden des Kontrollbades eine annähernde Stärke erreicht, wie sie die Silberanoden dieses Bades zu Anfang besassen, so macht man sie durch Umhängen auf die Anodenstangen zu Anoden, während die dünn gewordenen Anoden als Kathoden aufgehängt werden.

Natürlich bleibt auch hier der Übelstand der voltametrischen Wage bestehen, dass wegen der Hintereinanderschaltung der Bäder eine doppelt so hohe Spannung erforderlich ist, als sie ein einzelnes mit einer metallometrischen Wage verbundenes Silberbad gebraucht;

*) Zum Patent angemeldet.

es ist auch die Verzinsung des im Kontrollbade befindlichen toten Silbermetalles als ein Nachteil zu bezeichnen, indessen ist der hierfür anzusetzende Betrag verschwindend klein. Diesem Mehraufwande steht der Vorteil gegenüber, dass mit einem Kontrollapparate zwei oder mehrere Silberbäder verbunden werden können, wenn in jedem derselben auf eine annähernd gleiche Warenfläche die gleiche Silbermenge niedergeschlagen werden soll, wie es in Besteckfabriken der Fall ist, und wenn die Zusammensetzung aller Bäder die gleiche ist. Der beschriebene Kontrollapparat ist also ebenfalls als eine voltametrische Wage zu beachten, insofern die Wirkung des Apparates auf gleichen Prinzipien beruht; er vermeidet aber die Umrechnungen der voltametrischen Wage von Pfanhauser.

Die Berechnung des Gewichtes der Silberniederschläge aus der angewendeten Stromstärke lässt sich dann ausführen, wenn der in das Bad geleitete Strom während des Versilberns auf derselben Stärke konstant erhalten und die Stromausbeute des Bades berücksichtigt wird. Nach der Tabelle Seite 53 schlägt 1 Amper in 1 Stunde 4,025 g Silber nieder, es werden also nach t Stunden bei einer Stromstärke i: $4{,}025 \times i \times t$ Gramm Silber niedergeschlagen werden, wenn die Stromausbeute 100 beträgt. Diese ist aber gewöhnlich nur 98 bis 99 %, und demnach ist der erhaltene Wert noch mit dem Bruch $^{98}/_{100}$ bez. $^{99}/_{100}$ zu multiplizieren um das wirkliche Gewicht des Niederschlages zu ermitteln.

Es sei aber besonders bemerkt, dass es sehr schwer ausführbar ist, die Stromstärke für ein Bad auf längere Zeit ganz konstant zu erhalten, besonders da, wo viele Bäder an eine gemeinschaftliche Leitung angeschlossen sind, und es wird aus diesem Grunde die Berechnung auf Grund der Messung der Stromstärke wohl in den seltensten Fällen ausführbar sein.

Um die Zeit zu berechnen, die zum Niederschlagen eines bestimmten Gewichtes Silber bei bekannter Stromstärke gebraucht wird, hat man das gewünschte Gewicht des Niederschlages durch das Produkt aus Stromstärke mal chemisches Äquivalent des Silbers zu dividieren und den gefundenen Wert mit $^{100}/_{98}$ bez. $^{100}/_{99}$ zu multiplizieren.

Sollen z. B. auf 1 Dutzend Löffel 50 g Silber gelagert werden und die Stromstärke sei 3,2 Amper, die Stromausbeute 99 %, so ergibt sich die Zeit nach folgender Berechnung:

$$\frac{50 \times 100}{3{,}2 \times 4{,}025 \times 99} = \frac{5000}{1275{,}12} = 3{,}92 \text{ Std.} = 3 \text{ Std. } 55 \text{ Min.}$$

Ist die Aufgabe gestellt, die Stromstärke zu berechnen, welche erforderlich ist, um in einer gegebenen Zeit eine bestimmte Stärke des Niederschlages zu erzielen, so hat man das Produkt aus der gewollten Stärke in mm mal Warenoberfläche in qdm. mal spezifisches Gewicht des Niederschlagmetalles mal 1000 durch das Produkt aus Zeit mal elektrochemischem Äquivalent mal Stromausbeute zu dividieren. Es sei z. B. die gewünschte Stärke des Niederschlages 0,1 mm, die Warenfläche 1,5 qdm, das spezifische Gewicht 10,5, die Zeit 4 Std., das elektrochemische Äquivalent 4,025, die Stromausbeute 98%, so ist die erforderliche Stromstärke:

$$\frac{0{,}1 \times 1{,}5 \times 10{,}5 \times 1000}{4 \times 4{,}025 \times 98} = \frac{1575}{1577{,}8} = 0{,}99 \text{ Amper.}$$

Wir haben bei der Vernickelung bereits darauf hingewiesen, dass beim Betriebe einer grösseren galvanischen Anlage zweckmässig neben der Dynamomaschine ein Akkumulator zur Stromlieferung in Tätigkeit tritt, um den Fortgang des Niederschlagsprozesses während des Stillstandes der Betriebsmaschine in den Arbeitspausen nicht zu unterbrechen. Die in neuerer Zeit eingerichteten grösseren Versilberungsanstalten bedienen sich dieses Hilfsmittels und auch ältere Fabriken haben ihren Betrieb durch Hinzunahme eines Akkumulators regelmässiger gestaltet. Es bedarf hierfür nur der Wahl einer geeigneten Dynamo von genügender Leistung, um den Akkumulator zu laden, während die Dynamo gleichzeitig die Bäder direkt mit Strom versorgt. (Siehe das betreff. Kapitel Seite 166.)

Haben nun die Waren einen Niederschlag von dem gewünschten Gewichte erhalten, so verfährt man zur Verhinderung des späteren Gelbwerdens nach einer der Seite 349 angegebenen Methoden, kratzt sie dann entweder mit der Handkratzbürste oder auf der Kratzbank mit der Zirkularkratzbürste unter Befeuchten mit Seifenwurzelabkochung blank, taucht sie in reines heisses Wasser und trocknet sie in Sägespänen.

Mattsilber. Sollen die Waren das schöne weisse krystallinische Matt, mit dem sie aus dem Bade kommen, behalten, so muss man, ohne sie mit den Fingern zu berühren und ohne gegen Gefässwände zu stossen, in reinem Wasser gut abspülen, in recht heisses destilliertes Wasser tauchen und zum Abtrocknen frei aufhängen; sofort nach dem Trocknen sind sie mit einem dünnen, farblosen Überzug von dünnflüssigem Brillantlack oder Silber-Zapon zu versehen, da das Silbermatt schnell gelblich anläuft und überhaupt empfindlich ist.

Polieren der Niederschläge. Die gekratzten versilberten Waren sind nun noch zu polieren. Man kann diese Politur auf

feinen Filzscheiben mit feinstem Polierrot ausführen, besser aber fällt der Hochglanz aus, wenn man den Niederschlag mit dem Polierstahle poliert und mit dem Poliersteine (Blutstein) nachglänzt, wie dies Seite 201 erläutert worden ist. Man nennt das Polieren mit dem Stahl auch Brunieren. Der Polierstahl ist ein je nach der Form des zu polierenden Gegenstandes verschieden geformtes Stück polierter Stahl, das in einen Holzgriff gefasst ist. Unter Befeuchten mit Seifenwasser fährt man mit dem Stahle über den Niederschlag hin und her, und drückt so unter Anwendung entsprechender Kraft die kleinen Rauhheiten desselben nieder; es wird dadurch gleichzeitig eine grosse Dichte des Niederschlages erreicht, wie dies durch kein anderes Polierverfahren möglich ist. Schliesslich folgt das Nachglänzen mit dem polierten Blutstein, welches die Ausgleichung etwaiger vom Polierstahle herrührender Striche und somit höchsten Glanz bezweckt.

B. **Gewöhnliche Versilberung.** Die Operationen, die mit den Waren behufs einer leichteren galvanischen Versilberung vorgenommen werden müssen, sind genau die gleichen, wie sie bei der Versilberung nach Gewicht angegeben wurden; der einzige Unterschied besteht darin, dass man zum Verquicken die Quickbeize schwächer macht, 1—2 g salpetersaures Quecksilber auf 1 l Wasser oder ine schwache Cyanquecksilberkalium-Lösung, die aus 5—10 g Cyanquecksilberkalium und 5 g Cyankalium 99% per Liter Wasser bereitet ist, nimmt, und dass die Waren entsprechend kürzere Zeit im Silberbade verweilen.

Direkte Versilberung von Britannia, Zinn, Neusilber. Wie schon erwähnt, müssen Eisen, Stahl, Zink, Zinn u.s.w. vorher verkupfert oder vermessingt werden; Zinn- und Britannia-Waren können auch direkt versilbert, wenn man in einem silberreichen Bade, welches einen grossen Überschuss an Cyankalium enthält, mit starkem Strome vorversilbert, und zwar gibt man so starken Strom, dass die Waren eine blau-graue Farbe annehmen. Man hängt sie dann in das gewöhnliche, normal zusammengesetzte Silberbad und beendet die Versilberung mit normalem Strome.

Dasselbe Verfahren ist auch sehr geeignet für die Versilberung derjenigen Neusilberwaren, die aus dem nickelreichen Prima-Neusilber hergestellt sind. Man beobachtet häufig, dass der Niederschlag beim Polieren solcher Waren aufsteigt; bedient man sich zur Versilberung des oben beschriebenen Vorbades und silbert die Waren im normalen Silberbade aus, so hält der Niederschlag die Stahlpolitur gut aus.

Krupp*) behandelt solche hochprozentige Nickellegierungen derart, dass er sie erst mit Nickel überzieht, galvanisch verkupfert und dann versilbert. Es ist aber hierbei nicht einzusehen, warum hochhaltige Nickellegierungen verwendet werden.

Zur Versilberung von Britanniawaren und Zinnartikeln empfiehlt Gore, diese Gegenstände in Ätzkalilösung abzukochen, mit der Kratzbürste zu kratzen und dann direkt in einem heissen Silberbade (90° C.), welches einen starken Überschuss von Cyankalium enthält, mit kräftigem Strome und bei grossen Anodenflächen vorzuversilbern und dann den Niederschlag in dem gewöhnlichen kalten Silberbade zur gewünschten Stärke zu treiben.

Nach einem australischen Patente soll folgendes Verfahren zur direkten Versilberung von Eisen und Stahl gute Resultate geben. Nachdem der zu versilbernde Gegenstand zuerst in heisse verdünnte Salzsäure getaucht worden ist, bringt man ihn in eine Lösung von salpetersaurem Quecksilber und verbindet ihn hierauf mit dem Zinkpol eines Bunsenelementes. Hier bedeckt er sich rasch mit einer Quecksilberschicht, worauf er herausgenommen, gewaschen und in ein gewöhnliches Silberbad gebracht wird. Nachdem er mit einer genügenden Schicht von Silber bedeckt worden ist, wird der Gegenstand bis zur Temperatur von 300° C. erhitzt, bei welcher das Quecksilber verdampft. Das zurückbleibende Silber haftet viel fester an der Oberfläche des Gegenstandes, als das auf bisherige Art galvanisch aufgetragene. Wir bezweifeln, dass dieses Verfahren die vorherige Verkupferung für eine solide Versilberung ersetzen kann.

Aussparen oder **Decken.** Sollen bestimmte Teile eines Gegenstandes keinen Niederschlag erhalten, wie dies der Fall ist, wenn auf einem Objekte verschiedene Metallniederschläge, die durch Konstraste wirken sollen, gemacht werden, so müssen die Stellen, welche keinen Niederschlag erhalten dürfen, durch Überziehen mit Decklack ausgespart werden.

Der Decklack wird hergestellt durch Auflösen von Asphalt oder Dammarharz mit Zusatz von Mastix in Terpentinöl und wird mittels eines Pinsels aufgetragen; nach dem Decken lässt man den Lack im Trockenschrank erst gut trocken werden und legt dann die gedeckten Waren eine Stunde in recht kaltes Wasser, wodurch der Decklack vollkommen erhärtet. Es befinden sich auch im Handel schnell trocknende Decklacke, die bei Lufttemperatur sofort erhärten und dem kalten cyankalischen Bade gut widerstehen.

*) D. R. P. 9976.

Spezielle Anwendungen der galvanischen Versilberung.

Wir haben nun noch einiger speziellen Anwendungen der galvanischen Versilberung, sowie der Dekorationen mit Silber auf galvanischem und chemischem Wege zu gedenken.

Leonische Drähte. Das Versilbern von feinen Kupferdrähten, die Erzeugung der sog. leonischen Drähte, wird in einem dem im Abschnitte „Vergoldung" skizzierten ähnlichen Apparate ausgeführt; die versilberten Drähte erhalten durch das Zieheisen ihren Glanz. Das Nähere wird bei Vergoldung besprochen werden.

Inkrustationen mit Silber (und Gold oder anderen Metallen).

Unter Inkrustieren versteht man das Einlegen von Metall in eine gravierte oder geätzte Vertiefung eines andern Metalles, wie es die japanischen Inkrustationen, die durch Eindrücken gediegenen Metalles in die Vertiefung hergestellt sind, in bewunderungswürdiger feiner Ausführung zeigen. Solche Inkrustationen lassen sich auch auf galvanischem Wege herstellen und ist dazu folgendermassen zu verfahren. Die Zeichnung, welche auf einem Metall in Silber (oder Gold) inkrustiert werden soll, wird mit einer Farbe aus Bleiweiss und Leim- oder Gummiwasser ausgeführt; man nennt diese Operation die Zeichnung in Gouache anlegen. Hierauf deckt man den nicht gezeichneten Grund mit einem Decklack und ätzt nach dem Trocknen des Decklacks entweder direkt mit verdünnter Salpetersäure, oder galvanisch in einem mit Salpetersäure angesäuerten Wasser, indem man die zu ätzende Ware als Anode, eine Kupfer- oder Eisenplatte als Ware einhängt. Die Säure löst das Bleiweiss, mit dem die Zeichnung hergestellt ist, auf, legt also die Zeichnung frei und ätzt sie in das Metall ein. Hat die Zeichnung genügende Tiefe erhalten, so spült man sorgfältig mit Wasser ab, bringt den Gegenstand in ein Silberbad (oder Goldbad u. s. w.) und lässt durch Niederschlag von Silber die Vertiefung ausfüllen. Ist dies geschehen, so wäscht man den Decklack mit Benzin ab, schleift und poliert die Oberfläche und erhält dadurch eine täuschende Nachahmung der Tauschierung nach japanischem Stile. Es lassen sich auf einem Gegenstande mehrere Metalle inkrustieren, z. B. auf Messing lässt sich Kupfer, Silber, Gold inkrustieren, das Messing und Kupfer kann man dann noch stellenweise oxydieren oder färben und dadurch prachtvolle Effekte erreichen. Die Herstellung der Inkrustation ist nicht mühelos und erfordert Nachdenken und Geschicklichkeit.

Niëllo-Imitation auf galvanischem Wege. Unter Niëllieren versteht man das Einschmelzen einer schwarzen, aus Schwefelmetallen bestehenden Mischung in durch Pressen oder Gravieren hergestellte Zeichnungen, wie es für die Herstellung der sog. Tula-Dosen üblich ist. Das Niëllierpulver wird hergestellt durch Zusammenschmelzen von 20 Gewichtst. Silber mit 90 T. Kupfer und 150 T. Blei; in die flüssige Metallmasse gibt man 750 g Schwefel und 20 g Salmiaksalz, bedeckt rasch den Tiegel und fährt mit dem Erhitzen fort, bis aller überschüssige Schwefel verflüchtigt ist. Man giesst nun den Inhalt des Tiegels in einen zweiten Tiegel, dessen Boden mit Schwefelblumen 1 cm hoch gefüllt ist, bedeckt den Tiegel und lässt das Gemisch in der Schwefeldampfatmosphäre erkalten. Ist dies geschehen, so bringt man den Inhalt nochmals zum Schmelzen und giesst die geschmolzene Masse in dünnem Strahle in einen mit Wasser gefüllten Eimer, wodurch sich Granalien bilden, welche im Mörser leicht zu einem feinen Pulver zerrieben werden können. Dieses Pulver vermischt man mit Salmiak- und Gummiwasser zu einem Brei, streicht diesen in die vertiefte Zeichnung und brennt die Masse nach dem Trocknen in der Muffel ein; nach dem Erkalten schleift man etwaige Unebenheiten weg, poliert und erhält so eine schwarze Zeichnung im weissen Silber.

Um nun Niëllo auf galvanischem Wege zu imitieren, legt man die Zeichnung auf der versilberten Fläche in Gouache an, deckt die freigebliebenen Partien mit Decklack und legt die Zeichnung durch Ätzen in ganz verdünnter Salpetersäure frei. Nun bringt man den Gegenstand als Anode in eine verdünnte Lösung von Schwefelammonium und senkt ein kleines, mit dem Warenpol verbundenes Platinblech in die Lösung. Die freiliegende Zeichnung wird dabei unter Bildung von Schwefelsilber rasch schwarzgrau und hebt sich nach Entfernung des Deckgrundes mit Benzin scharf vom weissen Silber ab.

Auf Messing kann man Niëllo imitieren, wenn man die Gegenstände versilbert, dann die Zeichnung durch Gravieren anbringt, wodurch das Silber entfernt und das Messing blossgelegt wird. Man bringt dann die Gegenstände in die Schwarzglanzbeize, wodurch das freigelegte Messing schwarz gefärbt wird, der Silberniederschlag aber unverändert bleibt. Sollen erhabene Partien schwarz gemacht werden, so schleift man die Versilberung ab, taucht in Weinsteinlösung und bringt die Gegenstände in Schwarzglanzbeize. Dieses Verfahren verwenden vielfach die Knopffabriken, wenn die versilberten Knöpfe die Firma und die Qualitätsmarke in Schwarz tragen sollen.

Altsilber. Um den versilberten Gegenständen ein antikes Aussehen zu geben, werden dieselben mit einem dünnen Brei aus 6 Teilen Graphit, 1 Teil pulverisiertem Blutstein und Terpentinöl bestrichen. Nach dem Trocknen bürstet man mittels einer weichen Bürste das überschüssige Pulver ab und reibt mit einem in Spiritus getauchten Leinwandläppchen die glatten erhabenen Stellen blank.

Eine dem Altsilber ähnliche Tönung erzielt man auch dadurch, dass man die versilberten Waren mit einer weichen Bürste, die mit ganz verdünnter alkoholischer Lösung von Platinchlorid befeuchtet wurde, überbürstet.

Vom Verfasser ist vor einigen Jahren mit Erfolg die Herstellung des Altsilbers auf galvanischem Wege eingeführt worden. Hierzu verwendet man das Altsilberbad mit Strom und Kohlenanoden. Man bringt die gut entfetteten versilberten Gegenstände auf einige Minuten bei 4—5 Volt Stromspannung ins Bad, damit sie sich sehr rasch mit einem gleichmässigen blau-grauen Niederschlag bedecken. Dann werden die Waren gut mit Wasser gespült und erhabene Partien mit feinstem Bimsstein abgerieben, um das Silber frei zu legen. Sollen Flächen in Altsilber erscheinen, so wird der Niederschlag mit B'msstein nur so weit entfernt, bis das Silber durchscheint und die Fläche den richtigen Altsilberton zeigt.

Oxydierte Versilberung. Unter diesem falschen Namen versteht man eine Bildung von Schwefel- oder Chlorsilber auf den Waren, die häufig zur Erzielung von dekorativen Kontrasten bewirkt wird. Beim Niëllieren auf galvanischem Wege haben wir bereits ein Verfahren der Herstellung solcher sog. oxydierter Versilberung kennen gelernt. Ein anderer Weg ist der, dass man die Waren in eine auf 80° C. erwärmte Lösung von 5 g Schwefelleber und 10 g kohlensaurem Ammoniak in 1 l Wasser eintaucht und bis zur Erreichung des gewünschten dunklen Tones in dieser Lösung belässt. Die Waren beginnen sofort nach dem Eintauchen sich hellgrau zu färben, werden dann dunkler und schliesslich ganz tief schwarzblau. Um auf diese Weise zu färben, darf die Versilberung nicht zu dünn sein, bei sehr starker Versilberung kann man die Lösung doppelt so stark machen. Wollte man sehr schwach versilberte Waren auf diese Weise oxydieren, so würde dieses Bad die Versilberung wieder wegnehmen, oder im günstigsten Falle nur eine graue Farbe erzeugen. Ist eine Operation misslungen, sind die Waren fleckig oder sonst mit Fehlern aus dem Bade hervorgegangen, so taucht man sie in

eine warme Cyankaliumlösung, welche das gebildete Schwefelsilber rasch löst. Das Bad selbst hält sich nicht lange unzersetzt und muss daher öfters erneuert werden.

Dieses Verfahren genügt für alle Fälle und können wir daher die von anderen Autoren gegebenen Vorschriften zum Oxydieren der Versilberung, z. B. mit Schwefeldämpfen, Platinchlorid, oder einer Lösung von Kupfervitriol, Kalisalpeter und Salmiaksalz in Essigsäure übergehen.

Eine gelbe Farbe erteilt man der Versilberung durch Eintauchen in eine konzentrierte heisse Kupferchloridlösung, Abspülen und Trocknen.

Versilbern durch Kontakt, Ansieden und Anreiben s. Kontaktgalvanisierungen.

Entsilbern. Wenn eine misslungene Versilberung entfernt oder von alten versilberten Waren das Silber abgezogen werden soll, so sind je nach der Natur des Grundmetalles verschiedene Verfahren anzuwenden. Versilberte Eisenwaren behandelt man in einer Cyankaliumlösung (1 : 20) als Anode, da Eisen durch das Cyankalium nicht in Lösung gebracht wird; als Ware hängt man einige Silberanoden, oder ein mit einem öligen Läppchen abgeriebenes Kupferblech, auf dem das Silber sich wohl niederschlägt, aber nicht haftet, in die Lösung. Waren, deren Basis aus Kupfer besteht, entsilbert man am besten durch Eintauchen in eine Mischung aus 100 g wasserfreier (rauchender) Schwefelsäure und 100 g Salpetersäure von 40° Bé. Diese Mischung macht das Kupfer passiv, es wird nicht angegriffen, dagegen das Silber gelöst. Es muss vermieden werden, Wasser in die Säuren zu bringen oder diese unverschlossen aufzubewahren, wodurch sie Wasser aus der Luft anziehen, dünner werden und dann auch auf Kupfer lösend wirken würden. Man kann auch die rauchende Schwefelsäure stark erhitzen und statt der Salpetersäure 50 g krystallisiertes salpetersaures Natron zusetzen; in dieser heissen Säure vollzieht sich die Entsilberung schneller als im kalten Säuregemisch; dagegen wirkt letzteres gleichmässiger. Die Entsilberung ist vollkommen, wenn die Gegenstände sich gleichmässig gelbbrennen lassen, ohne Flecken zu zeigen.

Erkennung der galvanischen Versilberung. Eine echte Versilberung muss durch einen Tropfen Salpetersäure von 1,2 spez. Gewicht, in der man rotes chromsaures Kali aufgelöst hat, einen roten Fleck aus chromsaurem Silberoxyd entstehen lassen.

Dieses Verfahren lässt sich nach Gräger gleichzeitig bis zu einem gewissen Grade zur Erkennung der anderen weissen Metalle, die mit Silber verwechselt werden könnten, verwenden. Ein Tropfen dieser chromierten Salpetersäure auf Neusilber gebracht, färbt sich braun und nach dem Abspülen mit Wasser zeigt sich kein roter Fleck; auf Britannia erzeugt der Tropfen einen schwarzen Fleck; Zink wird geätzt ohne Hinterlassung eines gefärbten Fleckes; auf amalgamierten Metallen bildet sich ein bräunlichroter Niederschlag, der nicht haftet und durch Wasser weggespült wird; mit Zinn färbt sich der Säuretropfen ebenfalls bräunlich, beim Verdünnen mit Wasser bildet sich ein gelber Niederschlag; auf Blei endlich entsteht ein schöner gelber Niederschlag.

Nach Bundesratsbeschluss vom 2. Juli 1885 sollen Steuerbeamte behufs Erkenntnis echter Versilberung folgendermassen verfahren: Man wäscht eine Stelle des Gegenstandes mit Ätheralkohol ab, trocknet mit Fliesspapier und betupft ihn mit einem Tropfen einer 1- bis 2prozentigen Lösung von Zweifach-Schwefelnatrium, dargestellt durch Kochen von 30 g kryst. Schwefelnatrium, 4,2 g Schwefelblumen mit 25 g Wasser bis zur Lösung des Schwefels und Verdünnen auf 1 l Flüssigkeit. Man lässt den Tropfen ungefähr 10 Minuten auf dem Gegenstande sitzen und spült ihn dann mit Wasser ab; war der Gegenstand versilbert, so bleibt ein runder, grauer Fleck. Eine Verwechslung könnte nur mit amalgamiertem Kupfer vorkommen, denn andere weisse Metalle werden nicht stahlgrau gefärbt, oder es tritt nur am Rande des Tropfens ein dunkler Ring auf. Das amalgamierte Kupfer wird aber einmal durch den Tropfen schnell gefärbt und matter schwarz als Silber, sodass die Unterscheidung leicht ist.

Untersuchung der Silberbäder.

Für die quantitative Untersuchung der Silberbäder kommt die Bestimmung des Gehaltes an freiem Cyankalium und Silbermetall, sowie die des kohlensauren Kaliums, das sich durch den Einfluss der Luft u. s. w. auf das Cyankalium bildet, in Betracht.

Betreffs der Bestimmung des freien Cyankaliums verweisen wir auf die unter „Kupferbäder“ Seite 318 angegebene Methode und es gilt auch das für den Ersatz des Mankos daselbst Angeführte.

Das sich im Bade bildende und beständig sich vermehrende kohlensaure Kalium wird am besten durch Zugabe einer Cyanbariumlösung beseitigt. Es bildet sich hierdurch infolge Wechselzersetzung

Cyankalium, während unlösliches kohlensaures Barium sich abscheidet. Die Bestimmung des im Bade vorhandenen kohlensauren Kaliums ist deshalb erwünscht, um einmal die Menge des zu seiner Zersetzung erforderlichen Cyanbariums berechnen zu können und ferner um die Menge des hierdurch gebildeten freien Cyankaliums kennen zu lernen. Die Bestimmung des kohlensauren Kaliums geschieht folgendermassen: Mit der Pipette misst man 20 ccm Silberbad ab, lässt dieses in ein Becherglas fliessen, verdünnt mit 50 ccm Wasser und versetzt mit einer Lösung von salpetersaurem Baryt im Überschuss. Man lässt einige Zeit absitzen, filtriert durch ein nicht zu grosses Papierfilter mit der Vorsicht, dass auch sämtlicher Niederschlag auf das Filter gelangt, und wäscht mit destilliertem Wasser das Filter gut aus, bis einige Tropfen des Filtrates auf einem Platinblech verdampft keinen Rückstand hinterlassen. Man nimmt nun das Filter samt Rückstand vorsichtig aus dem Trichter, bringt es in ein Becherglas und gibt Wasser, sowie eine genau abgemessene, zur Lösung des kohlensauren Bariums etwas mehr als genügende Menge Normalsalpetersäure zu. Während der Lösung hält man das Becherglas mit einem Uhrglase bedeckt und spült die sich an dem Uhrglase zeigenden Tropfen mit destilliertem Wasser in das Becherglas. Zu dieser Lösung setzt man einige Tropfen Methylorange als Indikator, wodurch eine Rotfärbung der Lösung eintritt und lässt dann Normalnatronlauge aus einer Bürette so lange unter beständigem Umrühren zufliessen, bis die rote Farbe der Lösung in Gelb übergeht. Zieht man die verbrauchten Kubikcentimeter Natronlauge von den zur Lösung des kohlensauren Bariums zugegebenen Kubikcentimetern Normalsalpetersäure ab und multipliziert die Anzahl der restierenden Kubikcentimeter Normalsalpetersäure mit 3,45, so erhält man die in 1 l Silberbade vorhandene Menge kohlensauren Kaliums in Grammen.

Es ist nun die Menge Cyanbarium zu berechnen, welche erforderlich ist, um die gefundene Menge kohlensaures Kalium in Cyankalium unter Abscheidung von kohlensaurem Barium überzuführen. Man benutzt am besten eine $20^1/_2$ prozentige Lösung von Cyanbarium und da 1 g kohlensaures Kalium zur Umsetzung 1,36 g Cyanbarium erfordert, so sind hierfür 6,80 g der $20^1/_2$ prozentigen Cyanbariumlösung erforderlich und es liefert jedes Gramm kohlensaures Kalium 0,942 g Cyankalium.

Behufs Feststellung des nach der Vernichtung des kohlensauren Kaliums vorhandenen Cyankaliums ist also dem durch

Titration gefundenen freien Cyankalium der durch die Umsetzung mit Cyanbarium berechnete Gehalt an Cyankalium hinzuzurechnen. Ergibt sich gegen den Anfangsgehalt ein Defizit, so ist dies aus dem beim Kupferbade besprochenen Grunde nur etwa zur Hälfte durch Zugabe von Cyankalium zu ersetzen, weil das sich gleichzeitig gebildete ameisensaure Kalium die Funktion des Cyankaliums übernimmt.

Zur Vermeidung der Umrechnung lassen wir die von Steinach u. Buchner berechnete Tabelle zur Verwendung einer $20^1/_2$ %igen Cyanbariumlösung folgen:

Kohlensaures Kalium in 1 Liter Silberbad	Für 1 Liter Silberbad müssen zugesetzt werden	
	$20^1/_2$ %ige Cyanbariumlösung	dadurch gebildetes Cyankal.
1 g	6,7 g	0,95 g
2 „	13,4 „	1,90 „
3 „	20,1 „	2,85 „
4 „	26,8 „	3,80 „
5 „	33,5 „	4,70 „
6 „	40,2 „	5,70 „
7 „	46,9 „	6,65 „
8 „	53,6 „	7,60 „
9 „	60,3 „	8,55 „
10 „	67,0 „	9,50 „
11 „	73,7 „	10,40 „
12 „	80,4 „	11,40 „
13 „	87,1 „	12,35 „
14 „	93,9 „	13,30 „
15 „	100,5 „	14,20 „

Zur Bestimmung des Silbers ist die elektrolytische Methode die geeignetste und einfachste, insofern, als das Silberbad hierzu direkt verwendet werden kann. In die Platinschale bringt man mittels Pipette abgemessene 10 ccm Silberbad (bei schwachen Silberbädern 20 ccm), fügt, je nachdem ob der vorhandene Cyankaliumüberschuss grösser oder geringer ist, die Lösung von $^1/_2$ bezw. 1 g Cyankalium in Wasser zu, und verdünnt bis zu 1 oder $1^1/_2$ cm unter den Rand der Schale. Den Inhalt derselben erwärmt man mit einer kleinen Flamme auf 60—65° C. und sorgt, dass diese Tempe-

ratur möglichst konstant bleibe. Die Elektrolyse wird mit einer Stromdichte $ND_{100} = 0{,}08$ A. ausgeführt und man erkennt die nach 3 bis $3^1/_2$ Stunden erfolgte vollständige Ausfällung daran, dass Schwefelammonium keine Dunkelfärbung der Flüssigkeit hervorruft. Die Schale wird nun ohne Stromunterbrechung ausgewaschen, mit Alkohol und Äther gespült, kurze Zeit bei 100° C. getrocknet und gewogen; das gefundene Gewicht des Niederschlages ergibt mit 100 multipliziert den Silbergehalt in Grammen pro 1 l Bad. Wenn 20 ccm Silberbad elektrolysiert werden, so ist nur mit 50 zu multiplizieren.

Hat die Analyse ein Manko an Silber im Bade ergeben, so ist dessen Ersatz höchst einfach. Man bedient sich zur Verstärkung des krystallisierten reinen Cyansilberkaliums, welches rund 52% Silber enthält. Angenommen, das Bad enthalte im Liter 2 g Silber weniger, als es enthalten soll, so sind also für jedes Liter Bad $(52:100 = 2:x;\ x = 3{,}8$ g) 3,8 g reines kryst. Cyansilberkalium zuzugeben.

Die umständlichere titrimetrische Bestimmung des Silbers kann hier übergangen werden, da sie der elektrolytischen Bestimmung gegenüber keine Vorteile bietet.

Wiedergewinnung des Silbers aus Silberbädern u. s. w. Das hierzu einzuschlagende Verfahren ist abhängig von der Zusammensetzung der Silberbäder; da es sich aber bei Verwendung von Bädern, die nach den in diesem Kapitel gegebenen Formeln bereitet sind, ausschliesslich um cyanidhaltige Bäder handelt, so brauchen wir nur auf die Wiedergewinnung des Silbers aus diesen hier näher einzugehen.

Man kann die Bäder zur Trockne verdampfen, den Rückstand mit etwas kalcinierter Soda und Cyankalium mengen und in einem Tiegel schmelzen; hierbei bildet sich metallisches Silber, das sich, wenn die Hitze genügend gesteigert wurde, als Regulus am Boden des Tiegels vorfindet; oder wenn man nicht bis zum Schmelzpunkt des Silbers erhitzt, löst man die Schmelze in heissem Wasser und filtriert die cyanid- und sodahaltige Lösung vom metallischen Silber rasch ab.

Das Eindampfen grosser Mengen Flüssigkeit ist zwar zeitraubend und unbequem, es ist dieses angegebene Reduktionsverfahren aber zweifellos das einfachste und unschädlichste.

Nach einem anderen Vorschlage soll man Salzsäure im Überschuss zu den auf Siedetemperatur erwärmten Bädern setzen, um

alles Silber als Chlorsilber zu fällen, welches nach dem Auswaschen direkt wieder in Cyankalium zu neuem Silberbad gelöst werden kann. Die dabei auftretenden Blausäuredämpfe machen aber diese Operation zu einer gefährlichen und können wir sie nur dann empfehlen, wenn die Ausfällung unter einem gut wirkenden Dunstabzuge oder im Freien vorgenommen werden kann, in welchem letzteren Falle man sich an der Windseite aufstellen wird, um die Dämpfe nicht einzuatmen.

Ein sehr einfaches und von uns bewährt gefundenes Verfahren ist folgendes: Man versetzt die in Flaschen befindlichen Silberbäder mit Zinkstaub, ca. 10 g pro Liter Bad, und schüttelt täglich 5—6 mal gut durch. Nach ca. 5 Tagen ist alles Silber gefällt. Nun giesst man die klare Flüssigkeit vom Niederschlage ab, wäscht letzteren einige Male mit Wasser aus und löst das im Niederschlage vorhandene Zink mit reiner Salzsäure auf. Es verbleibt Silber als pulverförmiger Rückstand, das man in Salpetersäure lösen und wieder auf Chlor- oder Cyansilber verarbeiten kann. Statt des Zinks lässt sich auch Aluminiumpulver zur Fällung verwenden; der Überschuss des Aluminiums ist dann durch Kali- oder Natronlauge in Lösung zu bringen.

Aus den zur Entsilberung verwendeten Säuremischungen lässt sich nach deren Verdünnung mit der 10–12fachen Wassermenge das Silber durch Zusatz von Salzsäure als Chlorsilber fällen und man hört mit weiterem Hinzufügen von Salzsäure auf, wenn ein Säuretropfen in der geklärten Flüssigkeit keinen Niederschlag von Chlorsilber mehr hervorbringt. Das gefällte Chlorsilber wird abfiltriert, ausgewaschen und entweder direkt wieder in Cyankalium gelöst, oder das Silber wird durch Schmelzen des Chlorsilbers mit kalcinierter Soda und Holzkohlenpulver nach vorausgegangener gründlicher Mischung als Metall gewonnen.

Einfacher noch ist es die Reduktion des Chlorsilbers durch reines Zink vorzunehmen; man suspendiert hierzu das Chlorsilber in Wasser, giesst Salzsäure zu und legt reine Zinkstangen oder Zinkgranalien in die Flüssigkeit. Unter Auflösen des Zinks scheidet sich Silber metallisch ab, das man abfiltriert, auswäscht und trocknet.

Vergoldung.

Eigenschaften des Goldes. Die Farbe des Goldes ist ein sattes Gelb; aus seinen Lösungen durch Eisenvitriol oder Oxalsäure metallisch niedergeschlagen, tritt es als braunes glanzloses Pulver auf, welches durch Drücken mit dem Polierstahle Farbe und Glanz des geschmolzenen Goldes annimmt. Von allen Goldmünzen zeigen die holländischen Dukaten am besten die Farbe des Goldes, da sie aus fast reinem Golde bestehen und aus diesem Grunde von den Galvaniseuren, die sich das Gold für ihre Bäder selbst auflösen, gesucht sind. Das Gold ist noch weicher als Silber, besitzt aber auch bedeutende Festigkeit; durch Zusatz von Kupfer oder Silber wird die Weichheit vermindert, die Festigkeit aber erhöht. Es ist das dehnbarste aller Metalle, lässt sich zu den feinsten Blättchen (Blattgold) ausschlagen und zu dem dünnsten Drahte ziehen. Das spez. Gewicht des geschmolzenen Goldes ist 19,35, das des gefällten Goldpulvers 19,8 bis 20,2, es schmilzt bei ungefähr 1100° C. und zeigt beim Schmelzen eine meergrüne Farbe. Weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Glühen an der Luft, noch in feuchter Luft wird es oxydiert, sondern bleibt blank; Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure, jede für sich, bewirken keine Auflösung des Goldes, dagegen löst es sich in Säuregemischen, welche Chlor entwickeln, also in Salz-Salpetersäure (Königswasser), Chromsäure und Salzsäure-Mischung u. s. w. Mit Schwefel verbindet es sich nicht direkt, und reines Gold läuft in einer schwefelwasserstoffhaltigen Atmosphäre nicht an.

Das als Muschelgold oder Malergold im Handel vorkommende Gold, welches zum Malen und zum Ausbessern kleiner Fehler der galvanischen Vergoldung dient, ist durch Zereiben der Abfälle von der Fabrikation des Blattgoldes mit Wasser, verdünntem Honig oder Gummiwasser hergestellt; man kann auch eine Goldlösung durch Antimonchlorid fällen, den Niederschlag mit Barythydrat verreiben, dieses mit Salzsäure extrahieren und das Goldpulver nach dem Auswaschen mit einer Lösung von arabischem Gummi verreiben.

Goldbäder. Man unterscheidet Bäder zur kalten und Bäder zur warmen galvanischen Vergoldung. Grosse Gegenstände, die also grosse Bäder erfordern, werden meist im kalten Bade ver-

goldet, kleinere Gegenstände dagegen im warmen Goldbade. Das letztere hat den Vorteil, einmal geringere Stromspannung zu erfordern, einen Niederschlag von grosser Dichte und Gleichmässigkeit, sodann aber auch sattere, reichere Töne des Goldniederschlages zu liefern. Die Bäder zur warmen Vergoldung arbeiten schon mit einem mässigen Goldgehalt von $^{3}/_{4}$ bis 1 g ($^{1}/_{4}$ Dukaten) per Liter Bad, während die Goldbäder zur kalten Vergoldung nicht unter 3,5 g Gold (1 Dukaten) per Liter enthalten sollten.

Von einigen Autoren, wie Elsner, Briant, Selm u. a., wird den mit Blutlaugensalz bereiteten Bädern der Vorzug gegeben. Andere, wie Elkington, Regnauld, arbeiten mit einer Lösung von Goldsalz und doppeltkohlensaurem Kali, Böttcher, v. Leuchtenberg u. a. empfehlen eine Lösung von Cyangold in Cyankalium. Bei richtiger Behandlung des Bades kann man in einem wie im andern gute Resultate erzielen. Die Verwendung der mit Blutlaugensalz bereiteten Bäder möchten wir aber, wegen der beim Galvanisieren eintretenden sekundären Zersetzung, und weil diese Bäder die Goldanoden nicht auflösen, nicht für alle Fälle empfehlen.

Nachfolgend geben wir Vorschriften, nach denen die Goldbäder hergestellt, sich als durchaus gut bewährt haben.

Goldbäder zur kalten Vergoldung:

(I)	**Feingold als Goldoxydammoniak (Knallgold)**	**3,5 g**
	Cyankalium 98—99%	**10—15 g**
	Wasser	**1 l.**

Stromspannung bei 10 cm Elektrodenentfernung und 10 g Cyankalium 1,35 Volt.

Stromspannung bei 10 cm Elektrodenentfernung und 15 g Cyankalium 1,2 Volt.

Stromdichte 0,15 Amper.

Zur Bereitung des Bades werden 3,5 g Feingold in einer über einer Gas- oder Spiritusflamme erhitzten Porzellanschale in Königswasser gelöst und die Lösung zur Trockne verdampft. Man fährt mit dem Erhitzen fort, bis die Lösung dickflüssig und dunkelbraun geworden ist und beim Erkalten zu einer rotbraunen Masse erstarrt. Zu starkes Erhitzen ist zu vermeiden, da hierbei eine Zersetzung eintreten und das Goldchlorid in Goldchlorür, resp. in metallisches Gold und entweichendes Chlor zerfallen würde. Das gebildete Goldchlorid, auf diese Weise hergestellt als neutrales Goldchlorid

bezeichnet, löst man in 1/2 l Wasser auf und setzt solange Ammoniakflüssigkeit zu der Goldlösung, als noch ein gelbbrauner Niederschlag entsteht, und vermeidet hierbei einen erheblichen Überschuss von Ammoniak. Der Niederschlag von Knallgold (Goldoxydammoniak) wird abfiltriert, ausgewaschen und in 1 l Wasser, welches 15 g Cyankalium enthält, aufgelöst. Die Lösung kocht man unter Ersatz des verdampfenden Wassers ab, bis der Geruch nach Ammoniak, welches beim Auflösen des Knallgoldes in Cyankalium frei wird, verschwunden ist und filtriert.

Statt sich das Gold selbst aufzulösen und durch Abdampfen neutrales Goldchlorid herzustellen, ist es bequemer, 7 g chemisch reines, neutrales Goldchlorid, wie es die chemischen Fabriken liefern, zu verwenden und aus dessen Lösung das Knallgold zu fällen.

Ein zu grosser Überschuss von Cyankalium bewirkt Goldniederschläge von unschöner blasser Farbe. Arbeitet man mit einem kräftigeren Strome, so braucht der Cyankaliumüberschuss nur gering zu sein, bei schwachem Strome kann er grösser sein.

Das trockene Knallgold ist ein durch Stoss und Schlag leicht explodierendes Präparat, und man vermeide deshalb, das gefällte Knallgold trocken werden zu lassen, sondern bringe es sogleich in feuchtem Zustande in Auflösung.

Wenn man die Kosten eines Bades zur kalten Vergoldung mit so hohem Goldgehalte nach Formel I scheut, kann man eventuell ein Bad mit nur 1/2 Dukaten im Liter verwenden und erhält bei passender Stromspannung ebenfalls Niederschläge von schöner sattgelber Farbe. Die Zusammensetzung eines solchen Bades gibt die folgende Formel:

(Ia)		
	Feingold als Goldoxydammoniak	**1,75 g**
	Cyankalium 98—99%	**7,50 g**
	Wasser	**1 l.**

Stromspannung bei 10 cm Elektrodenentfernung 2,0 Volt.
Stromdichte 0,15 Amper.

Roseleur empfiehlt folgendes Bad zur kalten Vergoldung:

(II)		
	Feingold als neutrales Goldchlorid	**10 g**
	Cyankalium 98%	**20 g**
	Wasser	**1 l.**

Stromspannung bei 10 cm Elektrodenentfernung ca. 1,5 Volt.
Stromdichte 0,12 Amper.

Man löst das Goldsalz aus 10 g Feingold, oder ca. 20 g Goldchlorid (neutral) in 1/4 l Wasser, in 3/4 l Wasser das Cyankalium, vermischt beide Lösungen und kocht eine halbe Stunde ab. Die Bereitung dieses Bades ist also einfacher als diejenige nach Formel I, die Farbe des im letzteren erzielten Goldniederschlages ist aber lebhafter und satter als in dem Bade nach Formel II. Der hohe Goldgehalt des nach Formel II bereiteten Bades bewirkt leicht einen rotbraunen Goldniederschlag, weshalb der Regulierung des Stromes ganz besondere Aufmerksamkeit zugewendet werden muss.

Für Freunde der mit Blutlaugensalz statt mit Cyankalium bereiteten Goldbäder geben wir für ein solches Goldbad zur kalten galvanischen Vergoldung die folgende Formel:

(III)	**Gelbes Blutlaugensalz (Ferrocyankalium)**	**15 g**
	Kohlensaures Natron wasserfrei	**15 g**
	Feingold (als Goldchlorid oder Knallgold)	**2 g**
	Wasser	**1 l.**

Stromspannung bei 10 cm Elektrodenentfernung 2 Volt.
Stromdichte 0,15 Amper.

Zur Bereitung des Bades erhitzt man die Lösung des Blutlaugensalzes und kohlensauren Natrons in 1 l Wasser zum Kochen, fügt das Goldchlorid zu und kocht eine Viertelstunde ab, oder bei Verwendung von frisch gefälltem Knallgold bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches. Nach dem Erkalten wird die Lösung mit einem dem verdampften Wasser entsprechenden Quantum destillierten Wassers versetzt und filtriert. Das Bad gibt auf allen Metallen, auch Stahl und Eisen, ohne weitere Unterlage eine schöne, glänzende Vergoldung.

Die Blutlaugensalzbäder sind mit Recht für Ziervergoldungen beliebt, bei denen Goldniederschläge verschiedener Farbe auf einen Gegenstand hergestellt werden sollen; es müssen hierbei gewisse Partien mit Decklack ausgespart werden, und dieser wird in den mit Blutlaugensalz bereiteten Bädern weniger angegriffen als in den einen Überschuss von Cyankalium enthaltenden Goldbädern.

Dieses Bad ist auch dasjenige, welches sich am besten zur sogen. Pendulenvergoldung eignet. Die Pendulen werden erst im alkalischen Kupferbade stark verkupfert, im sauren Kupferbade matt verkupfert, durch die Glanzbrenne gezogen, gut gespült und in dem auf ca. 50° C. erwärmten Blutlaugensalzbade vergoldet.

Goldbäder zur warmen galvanischen Vergoldung:

(IV)	**Feingold (als Knallgold)**	**1 g**
	Cyankalium 98%	**5 g**
	Wasser	**1 l.**

Stromspannung bei 10 cm Elektrodenentfernung 1,0 Volt.
Stromdichte 0,1 Amper.

Die Bereitung geschieht wie die des Bades nach Formel I aus 1 g Feingold, welches durch Auflösen in Königswasser und Abdampfen in neutrales Goldchlorid verwandelt wird; oder man löst direkt 1,9 g bis 2,0 g chemisch reines neutrales Goldchlorid in Wasser, fällt das Gold mit Ammoniakflüssigkeit als Knallgold, wäscht aus, löst in dem das Cyankalium enthaltenden Wasser und erhitzt unter Ersatz des verdampfenden Wassers bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches. Dieses Bad liefert eine prachtvolle satte Vergoldung von grosser Wärme. Alles bei dem Bade nach Formel I über den Cyankaliumgehalt Bemerkte hat auch für dieses Bad volle Giltigkeit. Die Temperatur des Bades soll ca. 70—75° C. sein.

Roseleur empfiehlt zur warmen Vergoldung:

(V)	**Phosphorsaures Natron, chem. rein, kryst.**	**60 g**
	Neutrales schwefligsaures Natron, kryst.	**10 g**
	Cyankalium 98—99%	**2 g**
	Feingold (als Chlorid)	**1 g**
	Destilliertes Wasser	**1 l.**

Stromspannung bei 10 cm Elektrodenentfernung 1,5 Volt.
Stromdichte 0,12 Amper.

Soll das Bad zur direkten Vergoldung von Stahl dienen, so sind statt 2 g nur 1 g Cyankalium zu lösen und die Gegenstände sind mit etwas höherer Spannung zu decken. Die Erhöhung des Gehalts von schwefligsaurem Natron auf 15 bis 20 g erschien uns vorteilhaft.

In einer Porzellanschale oder in einem emaillierten eisernen Gefässe löst man das phosphorsaure Natron und das neutrale schwefligsaure Natron bei mässiger Wärme auf, lässt die Lösung vollständig erkalten und fügt das Cyankalium zu. Nachdem sich letzteres gelöst hat, gibt man die Lösung von 2 g Goldchlorid in wenig Wasser zu und erwärmt das Bad zur Verwendung auf 70—75° C.

Nicht unerwähnt möge bleiben, dass manche Vergolder das Goldbad mit Hilfe des galvanischen Stromes bereiten. Zu diesem Zwecke stellt man eine Lösung von 100 g Cyankalium (98—99 %) per 1 l Wasser her, erhitzt dieselbe auf 50—60° C. und leitet einen Strom von 1,5 bis 2 Volt durch zwei als Elektroden in der Cyankaliumlösung suspendierte, nicht zu kleine Goldbleche. Von dem mit dem positiven Pole verbundenen Goldblech löst sich Gold auf unter Bildung von Cyangoldkalium, und man unterbricht die Wirkung des Stromes, wenn die Lösung so weit mit Gold gesättigt ist, dass sich ein eingehängter Gegenstand, den man statt des andern Goldbleches mit dem negativen Pole verbindet, mit schönem, warmem Tone vergoldet. Durch Wiegen des als Anode dienenden Goldbleches kann man feststellen, wie viel Gold in Lösung gegangen ist; von englischen Autoren wird als gutes Vergoldungsbad, das nach dieser Methode erzeugt ist, ein solches bezeichnet, welches per Liter Wasser 100 g Cyankalium enthielt und 20 g Feingold gelöst hatte.

Der einzige Vorteil, den diese Bereitungsweise bietet, ist der, dass Verluste an Gold, wie sie beim Auflösen von Gold in Königswasser, Abdampfen der Goldlösung u. s. w. durch Bruch der Lösegefässe und Abdampfschalen vorkommen können, ausgeschlossen sind. Wenn man aber zur Darstellung der Goldbäder sich des käuflichen chemisch reinen neutralen Goldchlorids bedient, so vermeidet man derartige Verluste ebenfalls und wird bei Benutzung der von uns gegebenen Formeln Goldbäder erhalten, die reichere Töne liefern als das durch Elektrolyse erzeugte Goldbad. Ausserdem kann die Bereitung des Goldbades durch den Strom nur für kleinere Bäder in Frage kommen, da die Sättigung grösserer Mengen Cyankaliumlösung ziemlich lange Zeit in Anspruch nimmt und eine starke Zersetzung des Cyankaliums durch das lange Erhitzen stattfindet.

Goldanoden, Behandlung der Goldbäder. Es ist empfehlenswert, den Goldgehalt der nach verschiedenen Formeln bereiteten Bäder möglichst konstant zu halten, und man erreicht dies am besten durch Verwendung von Feingoldanoden.

Mehr als bei allen anderen galvanischen Prozessen waren beim Vergolden die unlöslichen Platinanoden beliebt, einmal der billigeren Anschaffung halber und anderseits, weil in den meisten Lehrbüchern der Verwendung von Platinanoden das Wort geredet wird. Ein goldarm gewordenes Bad gibt aber keine schöne Goldfarbe und man muss häufig durch Zusatz von Goldchlorid oder

einer konzentrierten Lösung von Knallgold in Cyankalium nachhelfen; die Herstellung desselben erfordert aber Zeit und verursacht Kosten, sodass man bei Verwendung von Goldanoden schliesslich billiger wegkommt.

In neuerer Zeit ist der Preis des Platins so bedeutend gestiegen, dass zwischen dem Preise der Goldbleche und Platinbleche nur ein geringer Unterschied vorhanden ist und man wird daher auch vom Kostenpunkte aus die Verwendung von Platinanoden nicht befürworten können.

Wenn man bedenkt, dass beim Vergolden die Fläche der Goldanoden nicht weniger als $^1/_4$ bis $^1/_3$ der Warenfläche betragen sollte, so sind allerdings die Anschaffungskosten der Goldanoden für grosse Goldbäder und der Zinsverlust wohl zu berücksichtigende Faktoren. Es ist deshalb der Vorschlag gemacht worden, die Goldanoden durch Anoden aus blau angelassenem Bessemerstahl zu ersetzen. In früheren Auflagen dieses Buches hat Verfasser die analytischen Belege veröffentlicht, dass relativ viel Eisen in kurzer Zeit von solchen Stahlanoden gelöst wird, teils Blutlaugensalzbildung, teils Trübung des Bades durch Eisenhydroxyd eintritt. Es ist einleuchtend, dass der Angriff auf die Stahlanoden desto grösser sein wird, wenn im Bade Chloride vorhanden sind, und man muss deshalb die Verwendung von Stahlanoden unbedingt widerraten.

Die Anwesenheit einer genügend billigen und grossen Anodenfläche lässt sich rationell nur dadurch erreichen, dass man Kohlenanoden verwendet, und diese Anoden, welche jetzt in guter Leitungsfähigkeit und sehr dicht hergestellt werden, noch in Leinwandbeutel steckt, um jede Verunreinigung des Bades durch sich ablösende Kohlenteilchen zu verhindern.

Wir haben häufig Kirchturmkreuze und -Knöpfe von ungewöhnlich grossen Dimensionen vergoldet, wobei eine grosse Anodenfläche, behufs Erzielung eines gleichmässigen starken Niederschlages erforderlich war; in solchen Fällen haben wir uns stets der Kohlenanoden aus bestem leitungsfähigen Retortengraphit bedient. Diese Anoden saugen sich allerdings mit Goldbad voll, weshalb man sie nicht für andere Bäder als Anoden verwenden darf; man hebt sie, wenn man ihrer auf einige Zeit nicht bedarf, in einem Gefässe mit reinem Wasser auf und setzt dieses als Ersatz für das verdunstete Wasser dem Bade wieder zu.

Die Verwendung von Anoden aus Platinstreifen oder Platindraht kann man nötigenfalls befürworten, wenn es sich um das

Färben des Niederschlags handelt, d. h. um Erreichung bestimmter Nuancen beim Vergolden im warmen Bade; lässt man die Platinanode nur wenig eintauchen, so erhält man eine grünliche Vergoldung, weil der Widerstand wächst, taucht man tiefer ein, so fällt die Farbe gelber aus, und bei vollständigem Untertauchen neigt der Ton mehr ins Rötliche.

Statt aber diese Effekte der Stromstärke durch die Anode hervorzubringen, was die beständige Anwesenheit des Galvaniseurs am Bade erfordert, ist es richtiger, durch Einschaltung eines Stromregulators die Färbungen zu erzielen. Stellt man diesen auf „stark“, so wird eben ein röterer Goldton, stellt man ihn auf „schwach“, ein blasserer Goldton erzielt, das satte schöne Goldgelb liegt in der Mitte beider Extreme.

Da auch die Goldanoden den entzogenen Goldgehalt nur annähernd und nicht vollkommen ersetzen, so macht sich nach kürzerer oder längerer Zeit, je nach der Benutzung des Bades, eine Verstärkung des Goldgehaltes nötig und man verwendet dann eine der Zusammensetzung des Bades entsprechende Lösung von Knallgold oder Goldchlorid in Cyankalium.

Der Cyankaliumüberschuss darf nicht zu gross sein, wie bereits Seite 378 erwähnt wurde, weil derselbe eine blasse Vergoldung bewirkt, er darf aber auch nicht zu unbedeutend sein, da in diesem Falle der Strom ziemlich stark sein müsste, um eine regelrechte Abscheidung des Goldes zu bewirken, die aber wiederum nicht dicht und homogen ausfallen würde. Zeigen die Goldanoden dunkle Streifen, so ist auf einen zu geringen Cyankaliumgehalt zu schliessen.

Wie in den Silberbädern, wird auch in den Goldbädern das überschüssige Cyankalium durch den Einfluss der Luft, der Hitze u. s. w. teilweise zu kohlensaurem Kali umgesetzt und es empfiehlt sich deshalb, den Bädern, ihrer grösseren oder geringeren Benutzung entsprechend, von Zeit zu Zeit etwas Cyankalium zuzufügen.

Die Gegenwart grösserer Mengen von organischen Substanzen, die durch Staub oder auf andere Weise in das Goldbad gelangen können, gibt sich gewöhnlich durch eine bräunliche Färbung kund; solche Bäder liefern selten eine schöne Goldfarbe, sondern schlagen das Gold mit dunklem Tone nieder.

Ebenso erzeugt eine Verunreinigung der Goldbäder mit Kalkverbindungen, die durch Verwendung stark kalkhaltigen Wassers oder durch ungenügende Entfernung des Kalkbreis nach der Entfettung der Waren ins Bad kamen, unschöne und fleckige Niederschläge, weshalb eine derartige Verunreinigung ängstlich zu vermeiden ist.

Wannen für Goldbäder. Die Goldbäder zur kalten Vergoldung sind in Steinzeug- oder emaillierten Eisenwannen, bei kleinen Bädern auch in Glaswannen, die man zur Sicherung gegen Bruch in einen Holzkasten stellt, aufzubewahren; die Bäder zur warmen Vergoldung erfordern emaillierte Eisenwannen, in denen das Goldbad über direktem Feuer oder besser durch Einstellen in heisses Wasser (Wasserbad) oder durch Dampf erhitzt werden kann. Für kleine Goldbäder zur warmen Vergoldung kann man auch einfach eine Porzellanschale verwenden, über die zwei Glasstäbe gelegt werden, um welche man die Poldrähte wickelt, wie dies Fig. 118 zeigt.

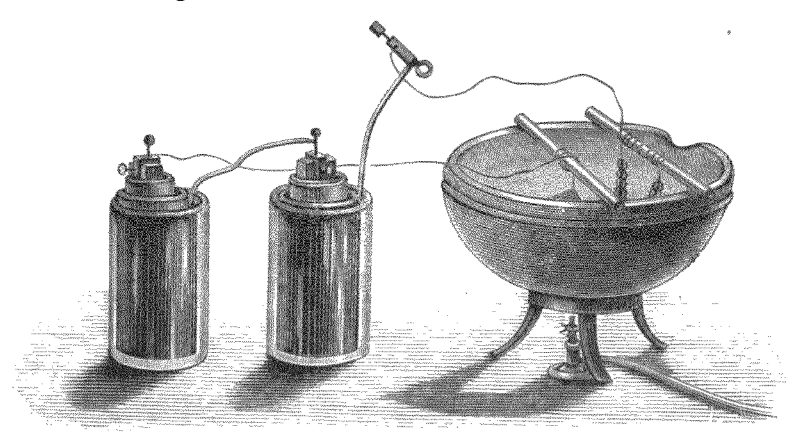


Fig. 118.

Beim Erhitzen grösserer Goldbäder in emaillierten Wannen über direktem Feuer kann es vorkommen, dass die Emaille an den Stellen, die der Einwirkung der Hitze am meisten ausgesetzt sind, blasig wird und sich loslöst; man sollte daher solche Bäder stets in einem Wasser- oder Dampfbade erwärmen. Zu diesem Zwecke lässt man sich einen Kasten aus starkem Eisen- oder Zinkblech anfertigen, der ungefähr 2 cm länger, 2 cm breiter und ungefähr 10 cm tiefer ist als die emaillierte, das Goldbad enthaltende Wanne. In diesen Kasten, der mit Wasserzufluss und Überlaufrohr versehen sein muss, um das Niveau des Wassers konstant zu erhalten, setzt man die Wanne derart ein, dass ihre Ränder auf den Rändern des Kastens ruhen und dichtet die Auflagefläche durch eine Hanfflechte ab. Das Wasserbad erhitzt man nun über der Gasflamme oder auf einem Herde und sorgt dafür, dass das verdampfende Wasser durch neues ersetzt wird, damit die emaillierte Wanne stets bis zur

halben Höhe von heissem Wasser umgeben ist. Will man durch Dampf erhitzen, so bleibt das Arrangement das gleiche, nur fällt der Wasserzufluss und das Überlaufsrohr weg, wofür ein Ventil für die Dampfeinströmung und ein Rohr zum Dampfaustritt angebracht werden.

Ausführung des Vergoldens. Es empfiehlt sich, das Vergolden, ebenso wie die anderen galvanostegischen Prozesse, mit äusserer Stromquelle vorzunehmen, also eine vom Bade getrennte Batterie oder sonstige Stromquelle anzuwenden und die Apparate in derselben Weise zu schalten, wie dies früher schon beschrieben und durch die Fig. 47 und 48 veranschaulicht worden ist.

Es gibt zwar noch Vergolder, die ohne Batterie oder äussere getrennte Stromquelle vergolden, und es erzielen dieselben auch gute Resultate, da dieses Verfahren meistens nur zur Vergoldung kleiner Gegenstände angewendet wird. Der hierzu benutzte Apparat besteht in einem Glasgefässe, welches die mit starkem Überschuss von Cyankalium versetzte Goldlösung enthält und einer porösen, mit Chlorammonium oder Kochsalzlösung gefüllten Tonzelle, die man in das Glasgefäss einstellt; für gleiches Niveau der Flüssigkeiten im Glasgefässe und der Tonzelle ist zu sorgen. In die Tonzelle senkt man einen amalgamierten Zinkcylinder, Zinkkolben oder eine Zinkplatte, an die ein Kupferdraht angelötet ist, der ausserhalb der Zelle nach unten gebogen und an den der zu vergoldende Gegenstand befestigt in die Goldlösung eintaucht.

Dieser Apparat arbeitet stets mit Goldverlust, insofern als Goldlösung durch die poröse Zelle dringt, und in Berührung mit dem Zink von diesem reduziert und das Gold als schwarzes Pulver auf dem Zinke abgeschieden wird; beim Reinigen des Apparates muss deshalb der schwarze Schlamm sorgfältig gesammelt und wieder auf Feingold verarbeitet werden. Wir können diese Methode nicht befürworten und empfehlen die Anwendung einer getrennten Stromquelle, bei der auch die Erzielung verschiedener Töne der Vergoldung in ein und demselben Bade mühelos ermöglicht ist, wie wir sogleich sehen werden, während dies bei dem beschriebenen Apparate nur durch grössere oder geringere Stärke der Füllung der Tonzelle oder durch Tiefer- oder Höherstellen des Zinkes, also jedenfalls weit umständlicher und unsicherer zu erreichen ist.

Im Interesse der grösseren Solidität sollten nur Silber, Kupfer und dessen Legierungen direkt vergoldet werden, andere Metalle aber vorher verkupfert oder vermessingt werden.

Das Entfetten und Dekapieren geschieht auf die gleiche Weise, wie Seite 209 bis 212 beschrieben, und verweisen wir auf das dort Angeführte, um unnötige Wiederholungen zu vermeiden.

Die Vorbereitung der Waren zum Vergolden unterscheidet sich von der beim Versilbern üblichen nur dadurch, dass man die Flächen, die später mit Hochglanzpolitur erscheinen sollen, nicht künstlich durch Schmirgel, Bimsstein oder die Gelbbrenne rauh macht, weil einmal der Goldniederschlag selten übermässig stark gemacht zu werden braucht und die entstandene rauhe Fläche ein mühsameres Polieren mit dem Polierstahle und -Steine bedingt, anderenteils aber die Goldniederschläge auch auf hochglanzpolierten Flächen recht gut festhaften, wenn nur die Stromstärke richtig reguliert und das Bad nach einer der gegebenen Formeln richtig zusammengesetzt war. Es ist ferner ein Amalgamieren vor dem Vergolden ganz überflüssig und verstehen wir nicht, aus welchen Gründen das Verquicken der Waren vor dem Vergolden noch von einzelnen Autoren empfohlen wird.

Die Stromstärke darf keinesfalls so stark sein, dass eine Wasserstoffentwickelung an den Waren bemerkbar wird; die Folge hievon würde die sein, dass sich das Gold nicht regulinisch und kohärent, sondern als braunes Pulver niederschlägt. Reguliert man dagegen die Stärke des Stromes derart, dass dieselbe zur Zersetzung des Goldbades gerade hinreicht und vermeidet man ein erhebliches Plus, so bildet sich der Niederschlag äusserst dicht und gleichmässig und man kann in allen Bädern unserer Formeln einen schönen matten Goldniederschlag erzielen, wenn man genügend lange die Ware hängen lässt. Es sei aber hierbei gleich erwähnt, dass diese Herstellung der matten Vergoldung die kostspieligste ist, weil sie einen sehr starken Niederschlag erfordert und man besser tun wird, nach einem der später zu erwähnenden Verfahren die Grundfläche zu mattieren, ehe man den Goldniederschlag erfolgen lässt.

Eine beständige Bewegung der zu vergoldenden Gegenstände im Bade, bez. eine Bewegung des letzteren ist zur Erzielung einer guten Vergoldung sehr vorteilhaft. Es ist einleuchtend, dass bei dem geringen Metallgehalte der Goldbäder, zumal der warmen, die Flüssigkeitsschichten an den Kathoden rasch metallarm werden und falls nicht für deren Ersatz durch goldreichere gesorgt wird, Störungen im Niederschlage eintreten müssen.

Zum Vergolden in kalten Goldbädern genügen fast immer zwei frisch gefüllte, auf Spannung geschaltete Bunsenelemente, während man für heisse Goldbäder meistens mit einem Elemente auskommt, wenn die Anodenfläche nicht zu klein ist. Je elektropositiver das zu vergoldende Metall ist, desto schwächer darf der Strom sein.

Obschon die Goldlösungen den Strom gut leiten und daher auch die Teile, welche den Anoden nicht direkt gegenüberhängen, sich gut vergolden, möchten wir doch ein öfteres Umhängen der Waren empfehlen, wenn es sich um solide Vergoldung grösserer Gegenstände handelt und sofern man nicht die Anoden rings um die Warenobjekte hängen will.

Die inneren Flächen von Hohlgefässen, wie z. B. Trinkbechern, Milchkannen etc. vergoldet man am besten derart, dass man sie nach der Entfettung und Dekapierung mit dem Goldbade füllt und eine stromführende Goldanode in die Mitte des Gefässes hängt, während die äussere Fläche der Gefässe mit dem negativen Leitungsdrahte in Berührung gebracht wird.

Die Ausgüsse (Schnauzen) der Kannen vergoldet man durch Auflegen eines mit Goldbad getränkten Tuchlappens, den man mit der Goldanode bedeckt.

Wir verfahren bei der galvanischen Vergoldung im kalten Bade folgendermassen. Die gut entfetteten und dekapierten Objekte (Eisen, Zink, Zinn, Britannia etc. nach vorheriger Vermessingung) werden in das Bad mittels Kupferdrähten eingehangen und verweilen in demselben, bis sich bei schwachem Strome die Waren nach 8—10 Minuten gleichmässig vergoldet zeigen. In diesem Stadium werden sie dem Bade entnommen, in einem mit Wasser gefüllten Topfe abgeschwenkt, dessen Wasser nach längerem Betriebe als Ersatz des verdunsteten Wassers dem Bade wieder zugesetzt wird und mit einer zarten Messingkratzbürste und Weinsteinlösung gekratzt. Hierauf wird gut gespült, nochmals durch Bürsten mit Kalkbrei (Seite 212) entfettet und ins Bad zurückgebracht, in welchem nun die Waren verbleiben, bis sich eine für den entsprechenden Zweck genügend starke Goldschicht niedergeschlagen hat.

Beabsichtigt man die Stärke der Vergoldung sehr weit zu treiben, so empfiehlt es sich, die Waren von Zeit zu Zeit nochmals unter Anwendung von Weinsteinpulver oder dessen Lösung durchzukratzen.

Bei der Vergoldung nach Gewicht verfährt man behufs Feststellung des Gewichtes genau so, wie bei der Versilberung nach Gewicht, Seite 353 u. ff. angegeben wurde.

Bei Anwendung eines warmen Goldbades sind die Operationen die gleichen, nur leitet man einen schwächeren Strom ins Bad und kürzt die Dauer des Vergoldungsprozesses ab; ein öfteres Durchkratzen des Niederschlages erhöht ebenfalls die Solidität und verhindert das vorzeitige Umschlagen in ein mattes Braunschwarz. Da bei der warmen Vergoldung leicht mehr Gold auf die Waren niedergeschlagen werden könnte, als man beabsichtigt, ist hier ganz besonders auf Einschaltung eines Stromregulators und Voltmeters Wert zu legen, andernfalls muss der Galvaniseur am Bade stehen bleiben und durch tieferes oder weniger tiefes Eintauchen der Anoden die Wirkung des Stromes regulieren.

Wenn die fertig vergoldeten Waren dem Bade entnommen werden, sollten sie einen tiefgelben Ton zeigen, der nach dem Polieren eine saftige Goldfarbe liefert. Kommen sie mit einem Hellgoldton aus dem Bade, so zeigt der Niederschlag nach dem Polieren eine magere blasse Goldfarbe, die nicht wirkungsvoll ist und ebenso wenig liefern Goldniederschläge von dunkeler oder brauner Farbe einen satten Goldton.

Die erwärmten Goldlösungen bewirken, zumal bei einigermassen erheblichem Überschuss von Cyankalium und wenn die zu vergoldenden Waren nicht sehr rasch mit der stromführenden Warenstange in Kontakt gebracht werden, eine Auflösung von etwas Metall, sie liefern daher, wenn Silber- oder versilberte Waren in ihnen beständig vergoldet werden, eine etwas grünliche Vergoldung infolge Aufnahme von Silber, und eine rötliche Vergoldung infolge Aufnahme von Kupfer, wenn Kupfer oder verkupferte Waren beständig in ihnen vergoldet werden. Wenn man daher die Erzeugung solcher grüner, resp. rötlicher Vergoldung bezweckt, lassen sich die silber-, resp. kupferhaltig gewordenen Bäder mit Vorteil hierzu verwenden. Um neue Bäder zum Niederschlagen von Grün- oder Rotgold zu veranlassen, muss man den tongebenden Metallzusatz künstlich bewirken, wie wir gleich sehen werden.

Sind aber solche extreme Töne nicht erwünscht, so kann man den Goldgehalt der Bäder bei Anwendung von Platinanoden zum Vorvergolden ausnutzen und gibt dann in einem frisch bereiteten Bade die satte Goldfarbe, sofern man nicht vorzieht, die Bäder abzudampfen und auf Gold umzuarbeiten.

Das Polieren der starken Goldniederschläge erfolgt auf gleiche Weise wie bei der Versilberung durch Polierstahl und Blutstein unter Benetzung mit schlüpfrigen Lösungen von Seife, Hefe, Leinsamen- oder Seifenwurzelabkochungen. Bei leichteren Vergoldungen poliert man die Waren vor dem Vergolden auf Hochglanz und putzt nur nach dem Vergolden mit einem Wildleder und Pariser Rot.

Rotvergoldung. Um in den Goldbädern nach den aufgeführten Formeln ein Rotgold zu erhalten, muss denselben ein gewisser Zusatz von Cyankupfer, das man in Cyankalium löst, inkorporiert werden. Die Grösse dieses Zusatzes lässt sich nicht wohl in Zahlen ausdrücken, da die Stromstärke, mit der die Waren vergoldet werden, einen erheblichen Einfluss auf die Farbe des Niederschlages ausübt. Man wird am besten so verfahren, dass man Cyankupfer in einem Mörser mit Wasser zu einem dünnflüssigen Brei zerreibt und von diesem so lange in eine mässig konzentrierte Cyankaliumlösung giesst, als noch Auflösung des Cyankupfers stattfindet. Von dieser Kupferlösung setzt man nun in nicht zu grossen Dosen der Goldlösung allmählich so viel zu, bis bei der verwendeten Stromstärke der Goldniederschlag den gewüschten roten Ton zeigt, und erhält das Bad auf diesem Kupfergehalt durch zeitweisen Zusatz von genannter Kupferlösung konstant, wenn Feingoldanoden verwendet werden.

Man kann auch durch Einhängen von Anoden aus Kupfer oder Kupfergoldlegierungen, z. B. 14 karätigem Golde, statt Goldanoden und Zirkulierenlassen des Stromes (Einhängen einiger Goldanoden auf die Warenstange) die Kupferaufnahme im Bade bewirken, wir geben aber dem direkten Zusatze von Cyankupfer den Vorzug.

Statt sich die Lösung von Cyankupfer in Cyankalium selbst zu erzeugen, kann man käufliches krystallisiertes Cyankupferkalium verwenden, dieses in warmem Wasser lösen und von dieser Lösung allmählich dem Goldbade zusetzen.

Um festzustellen, welcher Kupfergehalt erforderlich ist, um ein schönes Rotgold zu erhalten, versetzte Verfasser ein Goldbad zur warmen Vergoldung, welches im Liter 0,7 g Gold enthielt mit einer Lösung von Cyankupfer in Cyankalium, deren Gehalt an Kupfer 0,07 g betrug. Der Ton der Vergoldung, der vorher rein gelb gewesen, ging sofort in ein leichtes Rotgold über. Durch weiteren Zusatz von 0,07 g Kupfer als Cyankupferkalium wurde ein feuriger Rotgoldton erhalten, während nach einem dritten Zusatz von 0,07 g Kupfer ein mehr der Kupferfarbe sich näherndes Gold

abgeschieden wurde. Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass ein Verhältnis von 20% Kupfer vom Gewichte des im Bade enthaltenen Goldes das geeignetste zu sein scheint, um ein schönes Rotgold zu erhalten.

Ringe, Uhrketten etc. aus unedlem Metall werden häufig rot vergoldet verlangt und es wird gefordert, dass beim mehrstündigen Einlegen derselben in Scheidewasser kein Angriff der Säure wahrnehmbar sei. Dies lässt sich erzielen, wenn man die Ringe erst in einem stark goldhaltigen Bade (2—3 Dukaten = 7—10,5 g Gold p. Liter) stark gelb vergoldet und dann im Rotgoldbade färbt. Dieses Verfahren ist als eine Imitation der mechanischen Goldplattierung zu bezeichnen und findet in der Bijouteriebranche vielfache Anwendung.

Grünvergoldung. Zur Erzielung einer grünlichen Vergoldung muss dem Goldbade eine Lösung von Cyansilber oder Chlorsilber in Cyankalium zugesetzt werden und bemisst man auch hier die Quantität nach dem Erfolge. Es ist nicht ganz leicht, eine grünliche Vergoldung von ansprechender Farbe herzustellen und man muss, um dies zu erreichen, recht genau die Verhältnisse der Stromstärke zur Warenfläche in Einklang bringen, denn ein gar zu schwacher Strom schlägt vorwiegend Silber nieder, die Vergoldung fällt dann ins Weissliche, während ein zu kräftiger Strom zu viel Gold im Verhältnis zum Silber niederschlägt, die Vergoldung dann also nicht grün, sondern gelb wird.

Durch Zugabe geeigneter Mengen Kupfer- und Silberlösung kann man eine **Rosavergoldung** erhalten und erfordert diese Tönung ebenso, wie die anderen bereits erwähnten, viel Aufmerksamkeit und Nachdenken. Man bedient sich für solche Färbungen mit Vorteil ausschliesslich der erwärmten Goldbäder, da in kalten Bädern die gewünschten Nüancen schwer oder gar nicht zu erhalten sind.

Wir müssen der Vollständigkeit halber noch eines Vergoldungsverfahrens Erwähnung tun, welches eine Kombination der Feuervergoldung mit der galvanischen Vergoldung darstellt, erklären aber von vornherein, dass wir von derselben nicht zu viel halten und durch Versuche uns nicht von der gerühmten Zweckmässigkeit überzeugen konnten; denn es liefert weder dieselbe Dichte der Goldschicht, wie sie die Feuervergoldung gestattet, noch entfällt bei diesem Verfahren das Abrauchen des Quecksilbers, was bekanntlich diejenige Operation ist, welche die Feuervergoldung zu einer höchst gefährlichen macht. Der kleinere Fabrikant oder Galvaniseur wird

aber nicht immer in der Lage sein, sich Vorrichtungen zu schaffen, die eine gänzlich gefahrlose Fortschaffung der Quecksilberdämpfe ermöglichen.

Nach du Fresne gestaltet sich dieses Verfahren folgendermassen: Die Waren werden in einer Quecksilberlösung aus Cyanquecksilber in Cyankalium nebst Zusätzen von kohlensaurem und phosphorsaurem Natron unter Mitwirkung des Stromes mit Quecksilber überzogen, dann in einem gewöhnlichen Goldbade vergoldet, hierauf wieder mit Quecksilber überzogen, wieder vergoldet und so fort, bis ein genügend starker Niederschlag erzielt ist. Dann wird das Quecksilber über glühenden Kohlen abgeraucht, die Waren werden gekratzt und poliert.

Nach einem anderen, wohl von Brandely zuerst angegebenen Verfahren werden die Waren in einem Goldbade aus

Cyankalium 98%	**35 g**
Cyangold	**6 g**
Cyanquecksilber	**6 g**
Dest. Wasser	**1 l**

bei kräftigem Strome vergoldet und wenn genügend stark, auf bereits oben angegebene Weise über Feuer entquecksilbert und mit der Kratzbürste geglänzt, eventuell mit dem Steine poliert.

Mattvergoldung. Es ist bereits erwähnt worden, dass man in den nach unseren angeführten Formeln zusammengesetzten Goldbädern bei richtig reguliertem Strome und genügend langer Dauer der Vergoldung einen sehr schönen matten Goldniederschlag erzielen kann. Die dazu erforderliche starke Goldschicht verteuert aber den Prozess der Mattvergoldung und es empfiehlt sich daher, durch vorheriges Mattieren der Grundfläche die Mattvergoldung ohne überstarke Niederschläge herzustellen. Wir werden eines Verfahrens, der Grainage, später unter „Anreibeversilberung" Erwähnung tun und verweisen hiermit auf dasselbe. Ein anderes Verfahren besteht darin, dass man den ersten schwachen Goldniederschlag mittels der Mattierkratzbürste, d. i. einer mit in Ringeln beweglichen Drahtbündeln versehenen Kratzbürste, matt schlägt und hierauf noch einen zweiten Goldniederschlag erfolgen lässt, der dann auf der mattierten Fläche ebenfalls matt ausfällt. Die Operation des Mattschlagens erfordert aber eine ziemlich grosse Geschicklichkeit, und wird daher für den nicht Geübten schwer ausführbar.

Ist ein Sandgebläse zur Hand, so wird man durch dieses die Gegenstände matt blasen, rasch durch die Glanzbrenne ziehen, tüchtig spülen und ins Goldbad bringen. Auf chemischem Wege mattiert man durch folgende Verfahren:

Man kann die Seite 206 erwähnte Mischung aus 1 Raumteil gesättigter Lösung von doppeltchromsaurem Kali und 2 Raumteilen konzentrierter Salzsäure verwenden, in der man Messingwaren mehrere Stunden liegen lässt und sie dann rasch durch die Gelbbrenne zieht.

Mit gutem Erfolge haben wir Kupferlegierungen elektrolytisch mattiert, durch Einhängen derselben als Anoden in eine Mischung aus 90 T. Wasser und 10 T. Schwefelsäure und Glanzbrennen der mattierten Gegenstände.

Oder man versilbert die Gegenstände matt und lässt Gold auf die matte Silberschicht aufschlagen; die mit matter Silberunterlage vergoldeten Gegenstände nehmen jedoch bald ein hässliches Aussehen an, da sich das Silber in schwefelwasserstoffhaltiger Atmosphäre selbst unter der Goldschicht schwärzt und dunkel durchscheint.

Vorteilhafter ist es, die Waren im sauren galvanoplastischen Kupferbade mit einem matten Kupferüberzug zu versehen, hierauf durch eine nicht zu starke Gelbbrenne zu ziehen, zu spülen und dann zu vergolden. Dieses Verfahren wird bei der sog. französischen Pendulenvergoldung angewendet und liefert sehr satte schöne Töne Die aus Zink bestehenden Waren werden erst im Cyankupferbade stark verkupfert und dann im sauren Kupferbade*) mattiert, wobei man Sorge tragen muss, dass der Anhängedraht mit der stromführenden Warenstange in Kontakt ist, ehe das verkupferte Zinkobjekt ins Bad eingesenkt wird. Immerhin ist dieser Prozess der Zinkverkupferung in saurem Kupferbade ein sehr heikler und man sieht oft, selbst nach anscheinend sehr starker Verkupferung im Cyankupferbade, beim Einbringen der Waren in das saure Bad bräunlich-schwarze Stellen erscheinen, an denen durch Berührung des sauren Bades mit Zink Kupfer in pulveriger Form gefällt wird. Wenn man dies bemerkt, muss die Ware sofort aus dem Bade entfernt und nach gutem Kratzen nochmals im Cyankupferbade gut und stark verkupfert werden, ehe man sie wieder in das saure Kupferbad bringt.

*) Siehe unter Galvanoplastik.

Mit gutem Erfolge haben wir uns des Verfahrens bedient, die vorverkupferten Zinkwaren erst stark zu vernickeln und dann im sauren Bade matt zu verkupfern; es fielen hierbei weniger misslungene Verkupferungen vor als ohne Vernickelung. Zur Vergoldung der im sauren Kupferbade matt verkupferten und dann schnell durch die Gelbbrenne gezogenen Gegenstände ist das nach Formel III dargestellte, auf ca. 60° C. erwärmte Bad zu empfehlen.

Färben der Vergoldung. Wir haben zu verschiedenen Malen hervorgehoben, dass die Tongebung am rationellsten und einfachsten durch den stärkeren oder schwächeren Strom, den man ins Bad leitet, geschieht. Manche Praktiker hängen aber zu sehr an ihrer alten Methode, das Färben der Vergoldung durch Glühwachsen oder durch Bürsten mit gewissen Mischungen zu bewirken und wir wollen dieses Verfahren, welches zum Färben der Feuervergoldung allgemein angewendet wird, mit kurzen Worten erwähnen.

Um eine rötere Färbung dem Goldniederschlag zu geben stellt man Glühwachs mit höherem Kupfergehalt dar, um dagegen mehr grünliche Vergoldung zu erhalten, setzt man mehr Zinksalz dem Wachse zu. Es gibt eine Unmasse Vorschriften zur Bereitung des Glühwachses und fast jeder Gürtler hat sein eigenes Rezept, auf das er grosse Stücke hält; wir wollen nur zwei Vorschriften hier anführen, zur röteren Vergoldung (I) und zur grünlichen Vergoldung (II), welche uns gute Resultate ergeben haben.

(I)	12	Gewichtsteile	Wachs
	8	„	pulverisierter Grünspan
	4	„	pulverisierter Zinkvitriol
	4	„	Kupferasche
	1	„	Borax
	6	„	pulverisierter Blutstein
	2	„	Eisenvitriol.

(II)	12	Gewichtsteile	Wachs
	4	„	pulverisierter Grünspan
	8	„	pulverisierter Zinkvitriol
	2	„	Kupferasche
	1	„	Borax
	6	„	pulverisierter Blutstein
	2	„	Eisenvitriol.

Die Bereitung des Glühwachses ist folgende: Man schmilzt in einem eisernen Kesselchen das Wachs, trägt unter kräftigem Umrühren die in einem Mörser pulverisierten und innig gemischten anderen Ingredienzen in kleinen Portionen in das geschmolzene Wachs ein und rührt bis zum Erkalten, sodass sich die Pulver nicht zu Boden setzen oder Klümpchen bilden können. Schliesslich formt man die noch weiche Masse in Stangen von 1 cm Durchmesser.

Das Glühwachsen selbst geschieht nun dadurch, dass man die erwärmten vergoldeten Gegenstände überall gleichmässig mit dem Wachse überzieht und sie unter häufigem Wenden über Holzkohlenfeuer abbrennen lässt. Nach dem Verlöschen der Wachsflammen taucht man die geglühwachsten Waren in Wasser, kratzt mit Weinessig, trocknet in Sägespänen und poliert.

Um den vergoldeten Objekten ein schönes reiches Aussehen zu geben kann man auch folgendermassen verfahren. Man mischt

3	Gewichtsteile	pulverisierten	Alaun
6	„	„	Kalisalpeter
3	„	„	Zinkvitriol
3	„	„	Kochsalz

mit soviel Wasser, dass ein dünnflüssiger Brei entsteht, den man möglichst gleichmässig auf die Waren mit dem Pinsel aufträgt und die Waren nach dem Trocknen des Überzuges auf einer heissen Eisenplatte bis zum Schwarzwerden erhitzt, in Wasser wäscht, mit Weinessig kratzt, trocknet und poliert.

Nach einer französischen Vorschrift erreicht man das gleiche Resultat, wenn man

3	Gewichtsteile	pulverisierten	Kupfervitriol
7	„	„	Grünspan
6	„	„	Salmiaksalz
6	„	„	Kalisalpeter

mit 31 Gewichtsteilen Essigsäure

mischt, die vergoldeten Waren in diese Mischung eintaucht, event. sie aufbürstet, die Objekte dann auf einer heissen Platte bis zum Eintritt einer schwarzen Farbe erhitzt und nach dem Erkalten in konzentrierter Schwefelsäure abbeizt.

Andere Praktiker verbessern unschöne Töne der Vergoldung dadurch, dass sie die Gegenstände so lange in eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Quecksilber tauchen, bis die Vergoldung weiss verquickt sich zeigt, worauf sie das Quecksilber über der Flamme

abrauchen und dann kratzen; andere tragen einen Brei aus pulverisiertem Borax und Wasser auf, erhitzen bis zum Schmelzen des Borax und tauchen schnell in eine verdünnte Schwefelsäure.

Welche Methode in einem gegebenen Falle mit grösserem Vorteil anwendbar ist, lässt sich nicht im allgemeinen bestimmen und muss der Beurteilung des Vergolders überlassen bleiben. Verfasser bringt keine dieser Färbemethoden in Anwendung, sondern bewirkt die Tongebung lediglich durch Änderung der Stromstärke beim Vergolden.

Goldinkrustationen auf galvanischem Wege werden auf ganz gleiche Weise, wie bei den Silberinkrustationen Seite 367 angegeben, hergestellt.

Aussparungen siehe bei Versilberung Seite 366.

Die Vergoldung von Metalldrähten und -Gespinsten, aus denen Tressen und sonstige Gewebe hergestellt werden, bildet einen besonderen Industriezweig und soll aus diesem Grunde kurz besprochen werden. Da die feinen Kupfer- und Messingdrähte durch Ziehmaschinen gezogen und durch Spulmaschinen auf Spulen aufgewickelt werden, somit mit den Händen gar nicht in Berührung kommen, kann meistens von einer Entfettung dieser Drähte Abstand genommen werden.

Erforderlich ist in erster Linie eine geeignete Spulmaschine, welche das Durchziehen der Drähte durch das Goldbad und die Waschkästen, sowie das Aufspulen besorgt. Die Hauptanforderung, welcher die Konstruktion dieser Maschine zu entsprechen hat, ist die, mittels einer einfachen Manipulation eine recht grosse Variation in der Geschwindigkeit des Gespinstes oder Drahtes, welcher das Goldbad passiert, zu erzielen, und zwar so, dass diese Geschwindigkeit in jeder gewünschten Art zwischen 10 und 500 m pro Minute variiert werden kann. Es ist dies nötig, um die Stärke der Vergoldung durch den schnelleren oder langsameren Lauf des Drahtes geringer oder stärker herzustellen. Eine für diesen Zweck vorzügliche Maschine ist von J. W. Spaeth konstruiert worden, bei welcher die Variation in der Geschwindigkeit des Drahtlaufes dadurch erreicht wird, dass die beiden Friktionsscheiben F (Fig. 119), welche mit der Antriebriemenscheibe R fest auf einer gemeinschaftlichen Welle sitzen, ihre Geschwindigkeit mittels der Friktionskolben $K K_1$ auf die Friktionsscheibe F_1 übertragen, welche ihrerseits fest mit der die Spulenspindel treibenden Riemenscheibe R_1 verbunden ist. Da die Kolben K und K_1 mittels einer einfachen Vorrichtung verschoben werden können, so ist klar, dass die Umsetzung der Tourenzahl von F auf F_1

durch die Stellung der Friktionskolben K und $K_{,}$ bedingt wird und dass die Geschwindigkeit eine desto grössere ist, je weniger weit dieselben sich vom Zentrum der Friktionsscheiben F und $F_{,}$ befinden. Damit die Friktion zwischen FK und $F_{,}$ auch bei abgenutzten Kolben stets zur Bewegungsübertragung ausreicht, sind vier Gewichte G angebracht, welche die vorgenannten Teile fest aneinander pressen.

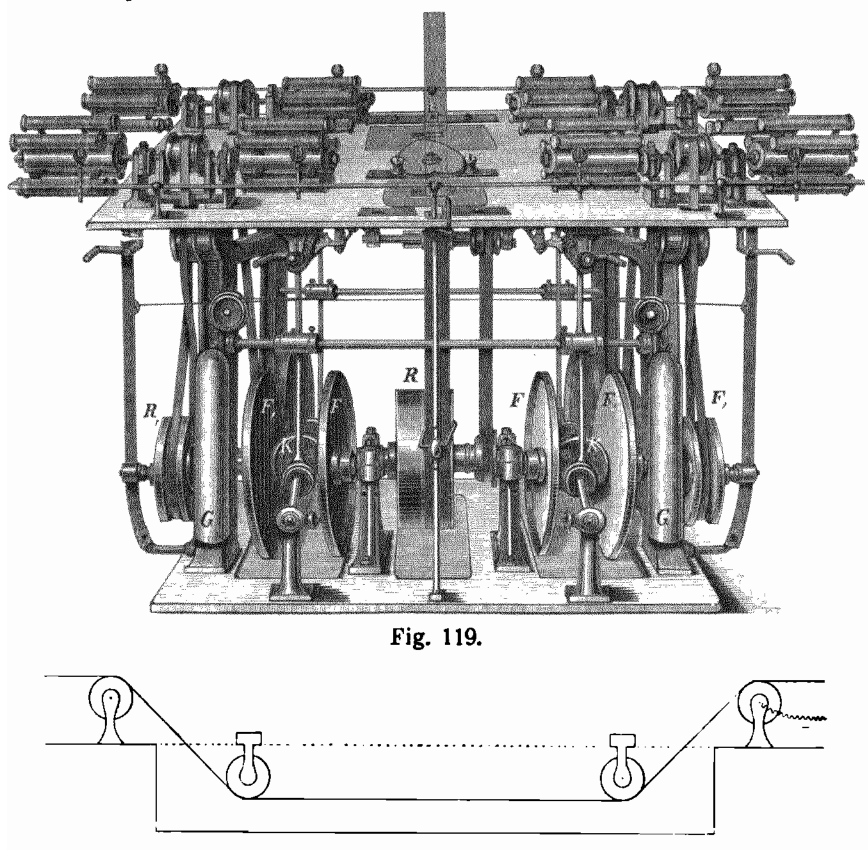


Fig. 119.

Fig. 120.

Man denke sich nun vor jeder Spule dieser Maschine ein schmales emailliertes Eisenwännchen, welches das Goldbad und die Anoden enthält und durch eine Gasflamme auf ca. 75° C. erhitzt wird, geschaltet, sowie zwischen diesem Bade und der Spulmaschine ein zweites Wännchen mit heissem Wasser, in dem der vergoldete Draht gespült wird, so ist die ganze Anordnung leicht verständlich.

Die Drähte wickeln sich von einer vor dem Goldbade angebrachten Haspel ab, laufen über eine Messingrolle, welche mit dem negativen Pole der Stromquelle verbunden ist und den Strom auf die Drähte überleitet. Das Eintauchen der Drähte in das Goldbad bewirken Rollen aus Porzellan, die an schweren Bleibalken, welche quer über die Wannen gelegt sind, befestigt sind, wie dies Fig. 120 im Durchschnitt veranschaulicht. Nachdem sich der vergoldete Draht auf die Spulen der Spulmaschine aufgewickelt, werden die Spulen abgenommen, im Trockenschranke scharf ausgetrocknet und dann auf einer einfachen Haspel wieder ab- und aufgehaspelt, wobei man die Drähte noch am besten zwischen zwei weichen Lederlappen durchführt, um den Glanz zu erhöhen. Am geeignetsten zur Drahtvergoldung erweist sich das Goldbad nach unserer Formel (IV); die Spannung des Stromes muss 6—8 V. betragen, um auch bei schnellstem Drahtlaufe einen genügend starken Niederschlag zu erzeugen und es werden aus diesem Grunde fast ausschliesslich zur Drahtvergoldung Dynamomaschinen mit 10 Volt Klemmenspannung verwendet.

Man begnügt sich meistens nur auf den Boden des Wännchens eine der Länge desselben entsprechend lange Anode aus Platin, einen Platinblechstreifen zu legen, der mittels Platindraht mit dem positiven Pole der Stromquelle verbunden ist. Die Verwendung von Goldanoden ist bei der Drahtvergoldung nicht angezeigt, weil die kleinen, meist nur 2 bis 4 l grossen Goldbäder möglichst bis zur Erschöpfung ausgearbeitet werden sollen, um eine Kontrolle des Goldverbrauches zu haben; sie werden dann durch neue Bäder ersetzt.

Stockmeier empfiehlt für die Drahtvergoldung statt Platinanoden solche aus blau angelassenem Bessemerstahl zu verwenden; für diesen Fall kann man gegen die Stahlanoden Bedenken nicht erheben, eben weil die Bäder schnell ausgenutzt werden und dann in die Goldrückstände wandern. Wir meinen aber trotzdem, dass die Anwendung einer unverwüstlichen Platinanode den Vorzug verdiene, da die einmalige Anschaffung der schmalen Platinstreifen keine grossen Kosten verursacht, die Bäder aber sicher reiner bleiben als bei Benutzung von Stahlanoden (s. Seite 382).

Es kommen meistens silberplattierte Drähte zur Vergoldung, und da die Farbe des Grundmetalles von Einfluss auf das Ansehen der Vergoldung ist, so empfiehlt Stockmeier, die silberplattierten oder massivsilbernen Drähte vor der Vergoldung zu vermessingen, weil dann die Goldauflage geringer zu sein braucht, als wenn das

weisse Silber zu decken ist. Ebenso verdient Berücksichtigung sein Vorschlag, statt der silberplattierten Drähte vernickelte oder nickelplattierte Drähte zu vergolden, da diese in einer schwefelwasserstoffhaltigen Atmosphäre nicht so rasch missfarbig werden, als die schwach vergoldeten silberplattierten Drähte.

Entgoldung. Vergoldete Eisen- und Stahlwaren entgoldet man am besten, wenn man sie in einer Cyankaliumlösung von 60—80 g Cyankalium 98% in 1 l Wasser als Anode behandelt und als Ware eine mit etwas Talg oder Öl eingefettete Kupferplatte einhängt. Vergoldete Silberwaren kann man leicht entgolden, wenn man sie zum Glühen erhitzt und in verdünnter Schwefelsäure abschreckt, wobei die Goldschicht abspringt; man wiederholt das Glühen und Abschrecken, bis alles Gold entfernt ist. Man kann auch die vergoldeten Stücke mit einem Brei aus Salmiaksalz, Schwefelblumen, Borax und Kalisalpeter bestreichen und nach dem Auftrocknen des Breies zum Rotglühen erhitzen und dann erst mit verdünnter Schwefelsäure ablöschen. Am Boden des die verdünnte Säure enthaltenden Gefässes findet sich das Gold in Blättchen und Schuppen vor, die man mit reiner Schwefelsäure auskocht, wäscht, schliesslich in Königswasser löst und auf Goldchlorid oder Knallgold verarbeitet.

Handelt es sich um Abziehen einer Goldschicht von Silber-, Kupfer- oder Neusilberwaren, welche die Glühhitze nicht vertragen, so kann die Auflösung des Goldes in einem Säuregemisch aus

Rauchender Schwefelsäure	1 kg
Salzsäure, konzentr.	150 g
Salpetersäure 40° Bé	75 g

bewirkt werden; man taucht die Waren in das warme Säuregemisch und beobachtet die fortschreitende Wirkung durch öfteres Herausnehmen der Objekte. Bei dieser letzten Methode muss man die Objekte stets trocken in die Säuremischung einführen, letztere überhaupt vor jeder Verdünnung mit Wasser bewahren, um eine erhebliche Einwirkung der Säuren auf die Grundmetalle auszuschliessen.

Als eine Art der Entgoldung charakterisiert sich das Verfahren, mittels welchem auf galvanischem Wege geschabte Ringe gewissermassen geplättet, poliert werden. Zu diesem Zwecke werden die Ringe als Anoden in ein Bad aus

Wasser	1 l
Gelbes Blutlaugensalz	30 g
Cyankalium 99%	20 g

eingehängt, und ein hochgespannter Strom von ca. 20—25 Volt beseitigt binnen wenigen Minuten die vorhandenen Unebenheiten, so dass die Ringe fast ganz glatt dem Bade entnommen werden können. Als Kathode verwendet man ein Goldblech oder ein Platinblech.

Erkennung der echten Vergoldung. Anscheinend vergoldete Waren reibt man auf dem Probierstein ab und behandelt den erhaltenen Strich mit reiner Salpetersäure von 1,30—1,35 spez. Gewicht. Das im Strich befindliche Metall löst sich hierbei auf, soweit es nicht Gold ist, und verschwindet, während Gold zurückbleibt. Es ist bei diesem Verfahren zu beachten, dass der Stein vor jedesmaligem Versuche gut gereinigt wird, ferner, dass der Strich auf dem Probiersteine nicht mit einer Ecke oder Kante, sondern mit einer breiteren Fläche des zu untersuchenden Gegenstandes bewirkt werde. Blieb auf dem Steine kein Gold zurück und hat man doch Vermutung, dass der Gegenstand leicht vergoldet sei, so verfährt man bei kleinen Artikeln folgendermassen: Man fasst den Gegenstand mit einer Pinzette, spritzt ihn mit Alkohol, dann mit Äther ab, lässt ihn auf Löschpapier trocknen und übergiesst ihn in einem mit Ätheralkohol gereinigten Reagensglase mit chlorfreier Salpetersäure von 1,30 spez. Gewicht und zwar je nach der Schwere des Gegenstandes von 0,1—0,5 g mit 1,5—10 g Säure. Der Gegenstand löst sich auf und war er vergoldet, so bleiben selbst bei einer Vergoldung von $^1/_{100}$ mg pro 2 qcm Fläche erkennbare Goldflitter auf dem Boden des Glases zurück.

Untersuchung der Goldbäder. Die Bestimmung des freien Cyankaliums und des sich bildenden kohlensauren Kaliums geschieht in der gleichen Weise, wie wir sie bei der Untersuchung der Kupferbäder, bez. der Silberbäder angegeben haben.

Die Goldbestimmung erfolgt auf elektrolytischem Wege und man verwendet bei goldarmen Bädern 50 ccm, bei goldreichen Bädern 25 ccm zur Elektrolyse. Nach dem Verdünnen mit Wasser bis 1 cm unter den Rand der Schale elektrolysiert man mit einer Stromdichte $ND_{100} = 0,07$ und erkennt die nach ca. 3 Stunden erfolgte vollständige Abscheidung des Goldes aus der Flüssigkeit daran, dass ein über den Rand der Schale gehängtes, in die Flüssigkeit tauchendes Streifchen Platinblech nach 15 Minuten keine Spur einer Goldabscheidung erkennen lässt.

Dann wäscht man die Schale aus, spült mit Alkohol und trocknet bei 100° C. Waren 50 ccm Bad zur Elektrolyse verwendet,

so multipliziert man das Gewicht des Niederschlages mit 20, bei 25 ccm Bad mit 50, um den Goldgehalt in g pro 1 l Bad zu erhalten.

Besonders bei Verwendung von Platin- und Kohlenanoden statt Goldanoden geht der Goldgehalt der Bäder beständig zurück und es macht sich eine Verstärkung nötig. Als Verstärkung verwendet man neutrales Chlorgold in Cyankalium gelöst, und zwar sind für jedes Gramm Goldmanko 2 g neutrales Chlorgold und 1,4 g Cyankalium 99 % in wenig Wasser oder direkt im Bade gelöst, zu verwenden.

Die angegebene Bestimmung eignet sich nur für die mit Cyankalium bereiteten, das Gold als Cyangoldkalium enthaltenden Goldbäder, nicht für die mit Blutlaugensalz bereiteten, deren Goldbestimmung dem geübten Analytiker überlassen bleiben muss.

Wiedergewinnung des Goldes aus Goldbädern u. s. w. Um aus alten, cyanidhaltigen Bädern das Gold zu gewinnen, muss man die Bäder zur Trockne verdampfen und den Rückstand, mit etwas Bleiglätte vermischt, schmelzen. Das Gold findet sich im Bleiregulus vor, den man in Salpetersäure löst, wobei das Gold als unlösliche Flitter zurückbleibt. Man trennt dieselben von der Flüssigkeit durch Filtrieren, wäscht sie gut aus und löst sie in Königswasser. Verschiedene andere von Varrentrapp und von Bolley herrührende Aufarbeitungsmethoden sind umständlicher und erfordern chemische Kenntnisse.

Sehr vorteilhaft gestaltet sich die Wiedergewinnung des Goldes aus Goldbädern durch Ausfällen mit Zinkstaub nach dem bei Wiedergewinnung des Silbers auf Seite 375 besprochenen Verfahren. Nach Entfernung des Zinkes durch Salzsäure und Auswaschen des Goldpulvers ist dieses in Königswasser zu lösen und die Goldchloridlösung zur Trockne zu verdampfen.

Aus den zum Entgolden dienenden Säuremischungen fällt man, nachdem durch mehrmaliges Abdampfen mit Salzsäure die Salpetersäure abgeraucht und der Rückstand mit Wasser verdünnt wurde, das Gold durch eine Lösung von Eisenvitriol, die man im Überschuss zusetzt. Alles vorhandene gelöste Gold fällt als braunes Pulver mit Eisenoxyd vermischt zu Boden, man filtriert es ab, behandelt es in einer Porzellanschale mit heisser Salzsäure, welche das Eisenoxyd löst, filtriert das zurückbleibende Gold ab und löst es nach dem Auswaschen in Königswasser, um dann die Lösung auf Knallgold oder neutrales Goldchlorid zu verarbeiten.

Vergoldung durch Kontakt, Ansieden und Anreiben siehe „Kontaktgalvanisierung“.

Verplatinierung.

Eigenschaften des Platins. Reines Platin ist weiss mit einem Stiche ins Graue; es ist so weich wie Kupfer, hämmerbar und lässt sich zu dünnen Drähten ausziehen. Es ist in Weissglut schweissbar, schmelzbar nur im Knallgasgebläse oder durch den elektrischen Strom. Sein spezifisches Gewicht ist 21,4.

An der Luft hält sich Platin bei jeder Temperatur unverändert; weder Schwefelsäure, noch Salpetersäure oder Salzsäure lösen Platin auf, dagegen wird es von Königswasser gelöst zu Platinchlorid. Chlor, Brom, Schwefel, auch Phosphor verbinden sich mit ihm direkt, von schmelzendem Salpeter und Ätzkali wird es angegriffen.

Ausser im hämmerbaren und geschmolzenen Zustande kann das Platin als höchst fein zerteiltes Pulver, dem sog. Platinmohr oder Platinschwarz erhalten werden, wenn man es aus einer verdünnten, mit Salzsäure angesäuerten Lösung von Platinchlorid oder Platinsalmiak mit Zink niederschlägt.

Platinbäder. Die wertvollen Eigenschaften des Platins, sich nur unter gewissen schwierigen Verhältnissen zu oxydieren, eine angenehme weisse Farbe und grosse Politurfähigkeit zu besitzen, lassen es wunderbar erscheinen, dass den galvanischen Platinniederschlägen bis jetzt nicht noch weit grössere Beachtung geschenkt worden ist, als es tatsächlich der Fall ist. Wir glauben den Grund darin suchen zu sollen, dass die Bäder, mit denen früher experimentiert wurde, recht grosse Unvollkommenheit zeigten, dem Galvaniseur bei Ausführung des Verplatinierens manchmal Schwierigkeiten verursachten und auch nur sehr dünne Niederschläge zu erzielen gestatteten. Bei Berücksichtigung der Anforderungen, die der Verplatinierungsprozess stellt, und bei Anwendung eines geeigneten Bades lassen sich jedoch Platinniederschläge mit Leichtigkeit und von gewisser Solidität herstellen und werden die betreffenden Verhältnisse unter „Behandlung der Platinbäder“ beschrieben werden.

Wir bezweifeln nicht, dass dieser Zweig der Galvanostegie noch bedeutend verbessert werden kann und dass, wenn die Verbesserungen erreicht, sich auch eine viel allgemeinere Anwendung galvanischer Platinniederschläge einführen wird.

Die früher von Böttger, Wild, Jewzinoff, Roseleur u. a. vorgeschlagenen Platinbäder haben uns keine recht befriedigenden

Resultate ergeben, insofern bei einigen Bädern der Platingehalt sehr gering ist und infolgedessen das Bad schnell versagt, bei anderen aber keine dichten Niederschläge erzielt werden konnten.

Dagegen liefert eine spätere Vorschrift von Böttger ein recht gutes Bad. Nach dieser trägt man in eine siedende, mässig verdünnte Lösung von zitronensaurem Natron so lange Platinsalmiak ein, bis sich ein Überschuss des letzteren auch nach längerem Kochen nicht mehr löst.

Wir haben folgende Verhältnisse als die geeignetsten gefunden; 500 g Zitronensäure werden in 2 l Wasser gelöst und mit Ätznatron neutralisiert. In die zum Sieden erhitzte Lösung trägt man unter Umrühren den aus 75 g trockenem Platinchlorid frisch gefällten Platinsalmiak ein, erhitzt, bis vollständige Lösung erfolgt ist, lässt erkalten und verdünnt mit Wasser zu 5 l Flüssigkeit. Um den Leitungswiderstand des Bades zu verringern, kann man 20—25 g Salmiaksalz zusetzen, ein grösserer Zusatz bewirkt aber die Abscheidung eines dunkelgefärbten Platins.

Die Bereitung des Platinsalmiaks geschieht derart, dass man zu einer konzentrierten Platinchloridlösung so lange von einer konzentrierten Salmiaksalzlösung zusetzt, bis in einer abfiltrierten Probe Flüssigkeit bei Zusatz eines weiteren Tropfens Salmiaksalzlösung kein gelber Niederschlag mehr entsteht. Der Niederschlag wird abfiltriert und in die siedende Lösung des zitronensauren Natrons eingetragen. Dieses Bad arbeitet sehr schön gleichmässig, wenn der Platingehalt von Zeit zu Zeit ergänzt wird.

Das von Smee herrührende Verplatinierungsverfahren von Silberplatten zu den Smee-Elementen ist Seite 63 bei diesen Elementen beschrieben und verweisen wir auf das daselbst Angeführte.

Neuerdings hat sich „The Bright Platinum Plating Company" in London folgende Zusammensetzung eines Platinbades zur Glanzplatinierung patentieren lassen: 28 g Platinchlorid, 560 g phosphorsaures Natron, 112 g phosphorsaures Ammon, 28 g Chlornatrium und 10 g Borax werden in 6—8 l Wasser durch Erwärmen gelöst, und es wird die Lösung 10 Stunden lang unter Ersatz des verdampfenden Wassers abgekocht. Erheblich bessere Resultate als mit der Böttgerschen Vorschrift haben wir mit diesem Bade nicht erzielen können.

Jordis erhielt brauchbare Resultate aus einem Platinlaktatbade, welches durch Umsetzung aus Platinsulfat mit milchsaurem Ammon

bereitet war; es bestehen aber Schwierigkeiten ein Platinsulfat gleichmässiger Zusammensetzung zu erhalten.*)

Behandlung der Platinbäder. In denselben lassen sich Kupfer und Messing direkt mit Platin überziehen, Eisen, Stahl und andere Metalle müssen vorher verkupfert werden; sie würden ohne vorherige Verkupferung das Platinbad bald zersetzen, ganz abgesehen davon, dass sich auf diesen Metallen kein tadelloser Platinniederschlag ohne bindende Zwischenschicht von Kupfer herstellen lässt.

Die Platinbäder müssen heiss verwendet werden und erfordern selbst dann noch einen Strom von 5—6 Volt Spannung; beim Verplatinieren mit Batterie müssen demnach mindestens drei Bunsenelemente, besser aber vier hintereinander auf Spannung verbunden werden. Es muss eine reichliche Gasentwickelung an den Waren und Anoden auftreten, die Anodenfläche (Platinanoden) darf nicht zu klein sein und muss den Waren bis auf wenige Zentimeter Abstand genähert werden. Da sich die Platinanoden nicht auflösen, wird der Platingehalt des Bades immer schwächer und man muss von Zeit zu Zeit das Bad verstärken. Man erhitzt es dann in einer Porzellanschale oder einem emaillierten eisernen Gefässe zum Sieden, gibt bei dem Bade nach Böttger etwas neue Lösung von zitronensaurem Natron zu und trägt Platinsalmiak ein, solange als sich derselbe löst; man kann auch eine konzentrierte Lösung von Platinsalmiak in zitronensaurem Natron (sog. Platinessenz) vorrätig halten und in Zwischenräumen hiervon dem Bade zusetzen. Bei dem nach englischer Methode bereiteten Bade hat man lediglich Platinchlorid nachzusetzen.

Die Ausführung des Verplatinierens ergibt sich nun aus dem Angeführten schon von selbst. Die gut entfetteten und dekapierten resp. verkupferten Gegenstände werden in das auf 80—90° C. erwärmte Bad, welches während des Prozesses auf dieser Temperatur erhalten wird, bei so kräftigem Strome eingehängt und die Anoden den Waren so weit genähert, dass eine reichliche Gasentwickelung an den Anoden auftritt. Sind grosse Gegenstände zu platinieren, so raten wir, dieselben mit einer nicht zu kleinen Handanode aus Platinblech, die mit der Anodenstange verbunden ist, in 8—10 mm Abstand zu umfahren, wobei sich der Niederschlag rasch und überall gleichmässig bildet. Hat der Strom 8—10 Minuten

*) Jordis, Die Elektrolyse wässeriger Metallsalzlösungen 1901, S. 75.

kräftig gewirkt, so nimmt man die Waren aus dem Bade, trocknet und poliert, oder wenn es sich um Erzeugung recht starker Niederschläge, wie z. B. für Blitzableiterspitzen handelt, so kratzt man den Niederschlag mit einer Stahldrahtkratzbürste oder feinem Bimsteinpulver tüchtig durch und bringt sie nach nochmaligem Entfetten in das Platinbad zurück, lässt bei etwas schwächerem, aber immerhin noch so kräftigem Strome, dass reichlich Gasbläschen entweichen, weitere 10—15 Min. Platin niederschlagen und trocknet die Gegenstände nach dem Eintauchen in heisses Wasser in Sägespänen. Der Niederschlag wird nun mit dem Stahle gut poliert und mit dem Steine nachgeglänzt, wobei der graue Ton des Niederschlags verschwindet und der polierte Platinniederschlag die Farbe und den Glanz der massiven Platinbleche zeigt. Wir haben auf diese Weise Blitzableiterspitzen platiniert, welche lange Jahre den Einflüssen der Atmosphäre ausgesetzt gewesen und noch vollkommen tadellos sind.

Wiedergewinnung des Platins aus Platinlösungen. Wenn es sich nicht um zu grosse Bäder handelt, so ist das Ausfällen des Platins mit Schwefelwasserstoff der geeignetste Weg und dem Abdampfen und Reduzieren des Metalls aus dem Rückstande vorzuziehen. Man entwickelt in einem Kippschen oder ähnlichen Apparate Schwefelwasserstoffgas und leitet dieses in die erwärmte, mit Salzsäure angesäuerte Platinlösung. Das Metall schlägt sich (mit etwa vorhandenem Kupfer) als Schwefelplatin nieder, den Niederschlag filtriert man ab, trocknet und glüht an der Luft, wobei Platin in metallischem Zustande zurückbleibt.

Aus grösseren Bädern kann man nach dem Ansäuern das Platin durch eingehängte blanke Eisenbleche zur Ausfällung bringen. Das ausgefällte Platin wird in beiden Fällen mit verdünnter Salpetersäure behandelt, um mitausgefälltes Kupfer und Eisen in Lösung zu bringen; nach dem Abfiltrieren und Auswaschen des reinen Platins wird dieses in Königswasser gelöst, die Lösung im Wasserbade zur Trockne verdampft und das gewonnene Platinchlorid zum Ansetzen eines neuen Bades verwendet. Auch die Ausfällung durch Zinkbleche oder Zinkstaub ist empfehlenswert.

Palladium-Niederschläge. Im Anschluss an die Platinniederschläge mögen die Palladium-Niederschläge kurz erwähnt werden. Dieselben haben bisher wenig Verwendung gefunden und werden

eine grössere wegen des hohen Preises der Palladiumsalze auch schwerlich finden.

Das geeignetste Bad besteht nach Bertrand aus einer neutralen Lösung von Chlorpalladium-Chlorammonium, die durch den Strom von 3 hintereinander geschalteten Bunsenelementen (also 5,4 Volt maximal) leicht zersetzt wird. Als Anode verwendet man ein Palladiumblech.

Zum Verpalladinieren von Uhrwerken empfiehlt Pilet ein Bad von 10 g Palladiumchlorid, 100 g Ammoniumphosphat, 500 g Natriumphosphat, 5 g Benzoësäure auf 2 l Wasser. Wir konnten dieses Bad noch nicht prüfen, indessen scheint uns der hohe Gehalt an Natriumphosphat zweckwidrig.

Weniger vorteilhaft arbeitet eine Lösung von Palladiumcyanid in Cyankalium.

Das Palladium ist an der Luft vollkommen beständig und besitzt eine dem Silber täuschend ähnliche Weisse; wegen dieser Unveränderlichkeit und der Eigenschaft, auch durch Schwefelwasserstoff nicht geschwärzt zu werden, hat man versilberte Metallwaren mit einem dünnen Palladiumniederschlag überzogen.

Iridium- und Rhodium-Niederschläge sind vor kurzem aus Bädern ähnlicher Zusammensetzung, wie bei Palladium erwähnt, hergestellt worden. Da indessen nur in ganz vereinzelten Fällen auf diese Metalle zurückgegriffen werden dürfte, übergehen wir dieselben.

Verzinnung.

Eigenschaften des Zinns. Das Metall ist fast silberweiss, weich, lässt sich auswalzen und zu dünnen Blättchen (Stanniol) ausschlagen. Es schmilzt bei ungefähr 230° C. und verdampft in hoher Temperatur; das geschmolzene Metall hat eine grosse Neigung, beim Erstarren zu krystallisieren. Ätzt man die Oberfläche des geschmolzenen Zinns mit einer verdünnten Säure, so tritt das krystallinische Gefüge als Zeichnungen hervor (moiré métallique), die den Eisblumen der gefrorenen Fenster ähnlich sind.

Das Zinn hält sich selbst in feuchter Luft ziemlich unverändert, und widersteht dem Einflusse einer Schwefelwasserstoffatmosphäre. Salzsäure löst Zinn zu Zinnchlorür auf, von verdünnter Schwefelsäure wird es so gut wie nicht angegriffen, während konzentrierte Schwefelsäure in der Wärme das Zinn in schwefelsaures Zinnoxydul

verwandelt. Verdünnte Salpetersäure löst Zinn in der Kälte ohne Gasentwickelung, konzentrierte Salpetersäure wirkt dagegen heftig auf das Metall, wobei sich Zinnoxyd, welches in der Säure unlöslich ist, bildet. Kali und Natronlauge lösen das Metall unter Wasserstoffentwickelung zu zinnsaurem Natron auf.

Zinnbäder. Das von Roseleur verwendete und recht gut arbeitende Zinnbad zur Verzinnung mit Strom besteht aus:

(I)	**Pyrophosphorsaurem Natron, kryst.**	**350 g**
	Zinnchlorür (Zinnsalz) geschmolzen	**175 g**
	Wasser	**10 l.**

Stromspannung bei 10 cm Elektrodenentfernung 1,25 Volt
Stromdichte 0,25 Amper.

Zur Bereitung des Bades löst man das pyrophosphorsaure Natron in 10 l Regenwasser auf, bringt das Zinnsalz in einem Leinwandbeutelchen in das Bad und bewegt das Beutelchen so lange hin und her, bis sich der Inhalt vollkommen klar gelöst hat.

Zink-, Kupfer- und Messingobjekte werden in diesem Bade direkt verzinnt. Eisen- und Stahlartikel verkupfert man vorher oder man verzinnt sie erst durch Ansieden in dem unter „Kontaktverzinnung" beschriebenen Zinnsude und verstärkt den Zinniederschlag im Bade I mit Batteriestrom. In dieses Bad bringt man möglichst grosse Anoden (gegossene Zinnanoden), die aber den Zinngehalt des Bades nicht konstant zu halten vermögen. Es ist deshalb erforderlich von Zeit zu Zeit Zinnsalz zuzusetzen und verfahren wir derart, dass wir eine Lösung von 100 g pyrophosphorsaurem Natron in 1 l Wasser herstellen und in diese so lange Zinnsalz eintragen, als sich dasselbe bei kräftigem Umrühren noch klar löst. Von dieser Zinnessenz gibt man dem Zinnbade je nach Erfordernis und der stärkeren oder geringeren Benutzung desselben, mehr oder weniger zu und verstärkt auch den Gehalt an pyrophosphorsaurem Salze, wenn trotz Zugabe von Zinnessenz der Zinniederschlag sich träge vollzieht.

Ein alkalisches Zinnbad, wie es zuerst von Elsner vorgeschlagen und später von Maistrasse, Fearn, Birgham u. a. mit oder ohne Zusatz von Cyankalium empfohlen wurde, besteht aus

(II)	**Zinnsalz, kryst.**	**20 g**
	Wasser	**1 l.**

Kalilauge von 10° Bé bis zur Auflösung des entstandenen Niederschlages.

Wie aus der Vorschrift klar hervorgeht, versetzt man die Zinnsalzlösung mit Kalilauge angegebener Konzentration (oder einer Lösung von 30 g reinem Ätzkali in Wasser), bis der sich bildende Niederschlag von Zinnoxydulhydrat sich wieder gelöst hat. Einige Praktiker empfehlen, dieser Lösung noch 10 g Cyankalium zuzusetzen. Bei Prüfung der von Salzède angegebenen Vorschrift für ein Bronzebad (S. 336) fand Verfasser, dass dieses Bad recht gut auf Gusseisen direkt Zinn niederschlug und benutzten wir daher dieses Bad für besagten Zweck mit Erfolg unter Hinweglassung des Kupferchlorürs und Anwendung von 25 g Zinnchlorür, so dass die Zusammensetzung folgende war:

(IIa)	Cyankalium 98%	100 g
	Kohlensaures Kali	1000 g
	Zinnchlorür	25 g
	Wasser	10 l.

Bei 4 Volt vollzog sich der Niederschlag schnell und stark.

Sehr gute Resultate erzielte Verfasser in einem heissen, zuerst von Neubeck angewendeten Bade (70 bis 95° C.), bestehend aus:

(III)	Ätznatron 70%	1000 g
	Ammoniaksoda	1000 g
	Zinnchlorür, geschmolzen	200 g
	Wasser	10 l.

Stromspannung bei 10 cm Elektrodenentfernung u. 70° C. 0,8 V. Stromdichte 1 Amper.

Die Chemikalien sind der Reihe nach im Wasser zu lösen. Fängt das Bad an träge zu arbeiten, so hat man nur ca. 10—15 g geschmolzenes Zinnsalz zuzufügen.

Behandlung der Zinnbäder; Zinnanoden. Die Temperatur der Zinnbäder sollte nicht unter 20° C. heruntergehen.

Zu starker Strom bewirkt eine wenig haftende, schwammige Abscheidung des Zinns, während bei geeigneter Stromstärke der Niederschlag sich ziemlich dicht und gut regulinisch bildet.

Als Anoden verwendet man gegossene Zinnplatten von möglichst grosser Oberfläche.

Die Wahl des Zinnsalzes ist auf die Farbe der Verzinnung von einigem Einflusse. Nimmt man z. B. zur Bereitung des Bades nach Formel I krystallisiertes Zinnsalz, welches stets mehr oder

weniger freie Säure enthält, so resultiert eine schöne weisse, etwas ins Bläuliche spielende Verzinnung, die aber nicht so gut haftet, auch nicht leicht so stark herzustellen ist, als wenn geschmolzenes Zinnsalz verwendet wird. Dieses liefert aber wiederum eine etwas trübe, graue Zinnschicht, und man kann daher durch Zugabe des einen oder anderen Salzes die Wirkungen des Bades korrigieren.

Dass Eisen- und Stahlwaren behufs der galvanischen Verzinnung vorher am besten durch Ansieden im Zinnsude (siehe Kontaktgalvanisierungen) leicht verzinnt werden, ist bereits weiter oben erwähnt; statt dessen können sie auch vorher galvanisch verkupfert und nach dem Kratzen des Kupferniederschlages in das Zinnbad gebracht werden. In Zinnbädern geeigneter Zusammensetzung lassen sich übrigens auch Eisen- und Stahlgegenstände direkt verzinnen.

Die Ausführung des Verzinnens ist nach dem Erwähnten einfach genug. Nach guter Entfettung und Dekapierung lässt man den Zinniederschlag bei schwachem Strome erfolgen, nimmt die Waren, wenn es sich um starke Zinn-Niederschläge handelt, öfters aus dem Bade und kratzt den Niederschlag mit einer nicht zu harten Messingbürste unter Befeuchten mit verdünnter Schwefelsäure (1 T. Säure von 66° Bé zu 25 T. Wasser) gut durch, worauf man nach Abspülen mit Wasser in das Bad zurückbringt. Sowie man bei Anwendung eines zu kräftigen Stromes die Farbe des Niederschlages in ein mattes dunkles Grau umschlagen sieht, muss das Kratzen wiederholt werden. Nach vollendeter Verzinnung lassen wir den Niederschlag mit der Messingkratzbürste und Seifenwurzellösung durchkratzen, trocknen in Sägespänen und putzen den Niederschlag mit feiner Schlämmkreide oder polieren mit Komposition WZ.

Hinsichtlich der Solidität bleibt die galvanische Verzinnung hinter der im feuerflüssigen Zinnbade erzeugten Verzinnung zurück, trotzdem es keine Schwierigkeit macht, Zinnniederschläge von solcher Stärke herzustellen, dass man mit dem Messer einen starken Span schneiden kann. Die Ursache der geringeren Solidität ist die geringere Dichte der galvanischen Niederschläge gegenüber der im feuerflüssigen Bade hergestellten Schicht.

Verzinnung durch Kontakt und durch Ansieden siehe „Kontaktgalvanisierungen“.

Verzinkung.

Eigenschaften des Zinks. Das Metall ist weiss mit einem Stich ins Bläuliche und besitzt starken Metallglanz. Es schmilzt bei 410° C. und erstarrt mit kleinkörnigem Gefüge, bei höherer Temperatur geschmolzen erstarrt es dagegen mit grosskörnigem Gefüge. Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Zink spröde, bei 100 bis 150° C. wird es hämmerbar und lässt sich leicht zu Blech auswalzen, bei 200° C. wird es wieder spröde, so dass es in einem auf diese Temperatur gebrachten Mörser pulverisiert werden kann. Das spezifische Gewicht des Zinks ist 7,05—7,2. Bei Rotglühhitze verdampft das Metall, der Dampf entzündet sich an der Luft und verbrennt mit einer weissbläulichen Flamme zu Zinkoxyd.

Das Zink verliert an der Luft seinen Glanz und überzieht sich mit einer grauen Oxydschicht, welche das darunter liegende Metall vor weitergehender Oxydation schützt; in der Glühhitze zersetzt das Metall das Wasser. Fast alle Säuren lösen das Zink auf, und zwar desto schneller, je unreiner es ist, während reines Zink langsamer angegriffen wird.

Das Zink fällt als sehr elektropositives Metall die meisten schweren Metalle aus ihren Auflösungen, besonders Kupfer, Silber, Gold, Blei, Antimon, Arsen, Zinn u. s. w., und darin liegt die Ursache, dass beim Auflösen von unreinem Zink die beigemengten Metalle nicht in Lösung gehen, solange Zink im Überschuss vorhanden ist. Kali- und Natronlauge greifen unter Wasserstoffentwicklung das Zink an, besonders wenn es mit einem elektronegativeren Metall in Berührung ist.

In Berührung mit Eisen schützt das Zink das Eisen vor dem Rosten, ebenso wie es das Kupfer vor Auflösung zu bewahren vermag, wenn es mit diesem in Berührung ist.

Bis vor wenigen Jahren wurden fast alle Gegenstände im feuerflüssigen Bade verzinkt und nur für solche Teile, welche entweder die feuerflüssige Verzinkung nicht vertrugen, wie z. B. feinere Eisengussobjekte oder Maschinenteile, z. B. Centrifugenteile und -Einsätze für die Zuckerfabriken, wurde die galvanische Verzinkung angewendet. Schon seit dem Jahre 1890 sind vom Verfasser grosse Anlagen für den letztgenannten Zweck geliefert worden, welche sich bis heute durchaus bewährt haben und mit denen durchschnittlich 300 bis 400 gr Zink pro qm niedergeschlagen werden.

Die weiteren Forschungen und praktischen Erfahrungen auf diesem Gebiete haben dahin geführt, auch andere Gegenstände, Schwarzbleche und grosse Eisenkonstruktionsteile, galvanisch zu verzinken. Es sind z. B. die sämtlichen Eisenkonstruktionen für die Palmenhäuser des neuen botanischen Gartens in Dahmen-Berlin in Längen bis zu 11 m und bei 2,5 m Ausladung mit einer von Dr. G. Langbein & Co. gelieferten grossen Verzinkungsanlage galvanisch stark verzinkt worden, und es haben eingehende Prüfungen seitens der Behörden ergeben, dass die Rostsicherheit dieser galvanisch verzinkten Eisenteile derjenigen der feuerflüssigen Verzinkung nicht im mindesten nachsteht.

In gleicher Weise hat sich die galvanische Verzinkung der Siederohre für die Thornycroftkessel bewährt und es sind vier Anlagen für diesen Zweck im Betriebe. Grosse Bedeutung gewinnt auch die galvanische Verzinkung von Eisen- und Stahldrähten, wie von Stahlbändern und Stahldrahtgeflechten, sog. Stahllitzen für Korsetteinlagen und sind auch für diese Zwecke mehrere Anlagen bereits in Tätigkeit.

Grosse Vorteile bietet auch die galvanische Verzinkung von Kleineisenwaren z. B. Schrauben und Muttern, da sich die Gewinde nicht, wie bei der feuerflüssigen Verzinkung, mit Metall vollsetzen und deshalb nicht nachgeschnitten zu werden brauchen; ferner für die Stiefeleisen und die Stiefeleisennägel (für den Militärfiskus), die jetzt in Deutschland ausschliesslich galvanisch verzinkt werden und für eine Menge anderer kleiner Eisenwaren.

Während von den im feuerflüssigen Metalle verzinkten Blechen, Winkeleisen, T-Eisen, Röhren u. a. beim späteren Verarbeiten, als Biegen Lochen, Stanzen, die Zinkschicht leicht abspringt; haftet bei gehöriger Reinigung des Grundmetalls der galvanische Zinkniederschlag ungemein fest, und ist, wenn er nicht übermässig stark gemacht ist, was ganz zwecklos wäre, durch Biegen und Schlagen nicht zum Ablösen zu bringen. Bedenkt man ferner, dass bei der feuerflüssigen Verzinkung viel mehr Zink auf den Gegenständen haften bleibt, als zur Erzielung eines Rostschutzes erforderlich ist, dass der Verlust von Zink durch Bildung von Hartzink (einer Eisen-Zinklegierung) beim feuerflüssigen Verzinken sehr bedeutend ist und die Reparaturen an den Schmelzpfannen und den Öfen sehr hohe Ausgaben verursachen, so wird man zugeben müssen, dass die galvanische Verzinkung gegenüber der feuerflüssigen auch in ökonomischer Hinsicht Vorteile bietet, die je nach der Natur der Gegenstände und

der örtlichen Verhältnisse in einem Falle bedeutendere, in einem anderen geringere sein werden, die aber sicher die Gewähr dafür bieten, dass mit der Zeit von der galvanischen Verzinkung ein mehr und mehr ausgebreiteter Gebrauch gemacht werden wird.

Zinkbäder. Flache Objekte lassen sich auf leichteste Weise mit einer gleichmässig starken, festhaftenden Zinkschicht überziehen, während die Herstellung gleichmässig starker Zinkniederschläge auf grossen dreidimensionierten Gegenständen und profilierten Waren mit einiger Schwierigkeit verknüpft ist, weil die Zinkbäder nicht recht in die Tiefen arbeiten. Wie wir später sehen werden, ist man zur Überwindung dieser Schwierigkeit genötigt, einmal das Bad anzuwärmen, andernteils Anoden zu verwenden, denen man dasselbe Profil annähernd gibt, wie es die zu verzinkenden Gegenstände besitzen, um einen möglichst gleichen Abstand aller Teile der Waren von den Anoden zu erzielen.

Bessere Erfolge erreicht man auch ohne diese Massregeln beim Verzinken von Gegenständen mit Vertiefungen, wenn man nicht reines Zink, sondern Zink in Verbindung mit anderen Metallen niederschlägt, wobei allerdings Zink im starken Überschusse sein muss, wenn der Niederschlag die rostschützende Wirkung des reinen Zinks zeigen soll. Schaag, Dr. Alexander u. A. haben versucht durch Zusätze von Magnesium- und Aluminiumsalzen zu den Zinkbädern Zink mit einem Gehalte von diesen Metallen niederzuschlagen. Wir haben schon weiter oben unsere Zweifel über die Möglichkeit der Aluminiumniederschläge aus wässerigen Lösungen hervorgehoben und sind der Überzeugung, dass bei dem Schaagschen und Alexanderschen patentierten Verfahren nicht das Magnesium, bez. Aluminium das wirksame Agens ist, sondern das Zinn, bez. das Quecksilber, deren Salze man dem Zinkbade zusetzt. Diese Zusätze sind aber nicht neu; wir haben Zink-Zinnlegierungen, teils mit, teils ohne Quecksilbersalzzusatz schon lange vor der Patenterteilung niedergeschlagen. Gleiche Eigenschaften bewirkt ein Zusatz von Zinn und Nickel zu einem Zinkbade und wir haben festgestellt, dass die in solchem Bade erzeugten Niederschläge auf Eisen dieses fast ebenso gegen Rosten schützen, wie ein Niederschlag aus reinem Zink. Vergleichende Versuche haben ergeben, dass die Rostsicherheit der in den von Dr. G. Langbein & Co. gelieferten Zinklegierungsbädern verzinkten Eisenwaren die gleich grosse ist, wie in den, nach jetzt erloschenem Patente hergestelltem Zinkbädern von Dr. Alexander, gegen welche letzteren sie den Vorteil grösserer

Billigkeit, infolge des Wegfalls von Licenzgebühren, hatten. Auch gegenüber den reinen Zinkbädern ist die Rostsicherheit der Legierungsbäder fast gleich gross, aber trotzdem kann man nur empfehlen, die reinen Zinkbäder ohne Zusatz fremder Metalle zu verwenden, da bei geeigneter Zusammensetzung und richtiger Anodenanordnung in allen Fällen tadellose Zinkniederschläge zu erhalten sind.

In den letzten Jahren haben sich eine grosse Anzahl Forscher mit der Zinkelektrolyse beschäftigt und es sind eine Menge Vorschläge aufgetaucht, welche alle hier zu berücksichtigen der Raum verbietet. Hauptsächlich Cowper-Coles, Walker, Richter u. A. waren fruchtbar in Vorschlägen. Ersterer verwendete einen Elektrolyten, der aus Zinksulfat mit Zusatz von Eisensulfat bestand, dessen Wirkung die sein sollte, eine Bildung von Zinkoxyd im Niederschlage zu verhindern. Später schlug Cowper-Coles vor, eine reine Lösung von Zinksulfat mit Bleianoden zu elektrolysieren, um ein Alkalischwerden des Bades zu verhindern und die gebildete überschüssige Säure in einem besonderen Behälter mit Zinkstaub zu neutralisieren.

Dr. Szirmay und von Kollerich wollen eine Lösung von Magnalium (Aluminium-Magnesiumlegierung) in Schwefelsäure und Dextrose zur Zinkvitriollösung zugesetzt wissen. Beim Lösen von Magnalium bildet sich schwefelsaure Tonerde und schwefelsaure Magnesia; weder Aluminium noch Magnesium sind in wässerigen Lösungen durch den Strom als Metalle abscheidbar, da sie sich im Momente der Abscheidung unter Wasserzersetzung oxydieren. Die Wirkung des Aluminiumsulfates mit seiner sauren Reaction ist lediglich die, dass das Bad nicht leicht alkalisch wird, während Magnesiumsulfat als bekanntes Leitungssalz wirkt, dessen abgeschiedene Magnesiumjonen die sekundäre Abscheidung des Zinks aus der Sulfatlösung veranlassen. Der durch das englische Patent Nr. 12691/1897 bekannte Zusatz von Kohlehydraten, zu denen die Dextrose gehört, soll die Schwammbildung verhindern, was nach Versuchen im Laboratorium des Verfassers in beschränktem Masse der Fall ist. Es scheint ferner ein Dextrosezusatz die Wirkung zu haben, dass das Bad besser in die Tiefen arbeitet und dass die Niederschläge weniger tuff ausfallen, ja sogar manchmal mit einem schwachen Glanze aus dem Bade kommen und dies besonders dann, wenn nach dem Dextrosezusatz einige Zeit elektrolysiert wurde.

Die Gründe, weshalb mit Bädern der früher angegebenen Zusammensetzung wirklich starke und dabei schwammfreie Niederschläge schwierig zu erhalten waren, liegen in dem zu geringen Metall-

gehalte der Bäder und in der unzweckmässigen, meist alkalischen Reaktion derselben. Alkalische Bäder liefern schon nach kurzer Dauer der Elektrolyse keinen kohärenten und reinmetallischen Zinkniederschlag mehr, sondern es scheidet sich basisches Zinkoxyd mit dem metallischen Zinke ab und gibt leicht Veranlassung zur Schwammbildung.

Die in früheren Auflagen dieses Handbuches gegebene Formel für ein alkalisches Zinkbad, nämlich 100 g Zinkvitriol in 1 l Wasser gelöst und Kalilauge bis zum Wiederauflösen des gefällten Zinkhydroxyds zugesetzt, liefert ganz leidliche Resultate. Am besten aber arbeiten diese Bäder, wenn statt der Kali- oder Natronlauge Salmiakgeist zum Fällen und Lösen des Zinkhydroxyds verwendet wird und die Bäder einen grossen Überschuss von Salmiakgeist enthalten. Dementsprechend wäre in vorstehender Formel die Kalilauge durch Ammoniak zu ersetzen und so viel mehr, als zur Lösung des entstehenden Niederschlages erforderlich ist, zu verwenden, bis das Bad kräftig nach Ammoniak riecht. Wegen des Ammoniaksgeruchs gestaltet sich aber der Betrieb solcher Bäder zu einem für die Galvaniseure unangenehmen und fast gesundheitsschädlichen.

Analog den oben geschilderten Wirkungen eines Quecksilberzusatzes zu Zinkbädern, kann man den alkalischen Bädern Quecksilbersalze in Form von Cyanquecksilberkalium zusetzen, um ein besseres Arbeiten in die Tiefen zu erzwingen.

Es ist übrigens auch zu berücksichtigen, dass ein Quecksilberzusatz deshalb vorteilhaft wirkt, weil er die Anoden oberflächlich amalgamiert und metallisch rein erhält. Gerade bei den alkalischen Zinkbädern bildet sich auf den Anoden ein reichlicher Überzug von Zinkhydroxyd, der, weil er sich nicht in dem Maasse löst wie er gebildet wird, öfters mechanisch entfernt werden muss.

Wir wenden uns nun zu denjenigen Formeln für Zinkbäder, die sich uns seit langer Zeit durchaus bewährt haben.

(I)		
	Schwefelsaures Zinkoxyd, kryst. chem. rein	**20,0 kg**
	Schwefelsaures Natron, kryst. rein	**4,0 kg**
	Chlorzink, chem. rein	**1,0 kg**
	Borsäure, kryst.	**0,5 kg**

im Wasser zu 100 l Bad gelöst.

Stromspannung bei 10 cm Elektrodenentfernung und 18° C. 1,1. 1,5, 1,8. 2,2 2,4. 2,7. 3,7 Volt.
Stromdichte „ „ „ „ „ „ „ 0,55. 0,75, 0,95. 1,15. 1,25. 1,45. 1,9 Amper.

Stromspannung bei 10 cm Elektrodenentfernung und 15° C. 0,9. 1,05. 1,25. 1,40. 1,8. 2,0 2,3. 3,5 Volt.
Stromdichte „ „ „ „ „ „ „ 0,7. 0,8. 1,0. 1,1. 1,4. 1,55. 1,8. 2,75 Amper.

Zur Bereitung des Bades werden der chemisch reine Zinkvitriol, das Chlorzink und Glaubersalz in lauwarmem Wasser gelöst, ein Teil dieser Flüssigkeit wird auf ca. 90° C. erhitzt, in diesem die Borsäure gelöst und darauf mit der anderen Badlösung vermischt. Ein Zusatz von 25 bis 30 g Dextrose pro Liter Bad ist empfehlenswert.

Zur Erzielung guter Verzinkung ist es wichtig, reine, von anderen Metallen freie Zinksalze zu verwenden, da, wie nachgewiesen, ein Gehalt des Bades an fremden Metallen, besonders Eisen, Störungen verursacht.

Die Reaktion des Bades wird schwach sauer gehalten, so dass sich blaues Lackmuspapier intensiv rötet, Congopapier aber nicht deutlich gebläut wird, sondern höchstens einen Übergang in einen bläulichen Schein erkennen lässt. Allmählich verliert das Bad seine saure Reaktion und arbeitet dann weniger gut, der Niederschlag wird dunkler statt hellgrau und neigt zur Schwammbildung; das Bad muss dann durch Zugabe von verdünnter reiner Schwefelsäure wieder angesäuert werden. Für flache Gegenstände (Bleche u. a.) kann man das Bad im kalten Zustande arbeiten lassen, handelt es sich aber um Verzinkung profilierter Objekte, wie Winkeleisen, Träger u. s. f., so ist ein Anwärmen des Bades auf 40—50° C. empfehlenswert.

(II)		
	Zitronensaures Natron, kryst.	**2,5 kg**
	Chlorzink, chem. rein	**4,0 kg**
	Chlorammonium, kryst. rein	**3,0 kg**

mit Wasser zu 100 Liter Bad gelöst.

Stromspannung bei 10 cm Elektrodenentfernung und 18° C. 0,8, 1,0, 1,5, 1,8, 2,2, 3,1 Volt.
Stromdichte bei 18° C. 0,7, 0,9, 1,4, 1,7, 1,9, 3,0 Amper.

Stromspannung bei 10 cm Elektrodenentfernung und 40° C. 0,8, 1,0, 1,5, 1,75, 2,5, 3,2 Volt.
Stromdichte bei 40° C. 1,0, 1,25, 1,9, 2,3, 3,2, 4,3 Amper.

Die Herstellung des Bades erfolgt durch einfaches Lösen der Bestandteile in der angegebenen Menge nicht zu kalten, am besten lauwarmen Wassers. Betreffs der Reaktion dieses Bades gilt dasselbe was bei der Formel I angeführt wurde.

Zinkanoden, Behandlung der Zinkbäder. Als Anoden verwendet man am besten die gewalzten Zinkbleche von möglichst grosser Reinheit in Stärken von 3 bis 5 und mehr Millimetern; Zinkstreifen und Zinknieten an die Anoden genietet dienen zum Anhängen der Anoden an die Anodenstangen. Die Oberfläche der

Anoden sei so gross als nur möglich. Die Anoden belegen sich leicht mit einer Schicht basischen Zinksalzes und empfiehlt es sich, diese von Zeit zu Zeit durch Abkratzen zu entfernen; der abgekratzte Belag kann in verdünnter Schwefelsäure gelöst und als neutrale Zinklösung dem Bade zugesetzt werden. Wir sahen bereits oben, dass die Reaktion der Zinkbäder eine deutlich saure sein muss, um Schwammbildung möglichst zu vermeiden und es ist daher die Reaktion in kürzeren Zwischenräumen zu prüfen und nötigenfalls durch Zugabe verdünnter Schwefelsäure zu korrigieren.

Auf flache Gegenstände arbeiten die Zinkbäder bei einer Temperatur von 18—20° C. ausnahmslos gut; trotzdem wird es sich mit Rücksicht auf die erforderliche geringere Spannung empfehlen, die Bäder etwas wärmer zu halten.

Bei stark profilierten Objekten erwärmen wir aber die Zinkbäder auf 40—45° C., da bei höherer Temperatur der Niederschlag besser in die Tiefen geht und verwenden Anoden des gleichen oder ähnlichen Profils wie das der Waren. An eine bestimmte Stromdichte ist man beim galvanischen Verzinken nicht gebunden, wie aus den bei den Badformeln angegebenen Stromverhältnissen hervorgeht. Als geringste rationelle Stromdichte kann man bei dem Bade nach Formel I 1,25 bis 1,5 Amper bezeichnen, mit der in einer Stunde pro qm 150 bis 180 g Zink niedergeschlagen werden; als Maximal-Stromdichte bei erwärmten und in Bewegung gehalten Bädern sind etwa 3 Amper, die in einer Stunde pro qm 366 g Zink niedergeschlagen zu bezeichnen, obschon wir in gewissen Fällen noch darüber hinausgehen. Bei Bädern nach der Formel II ist die Stromdichte besser geringer zu wählen, und man muss, falls mit höheren Stromdichten gearbeitet wird, unbedingt für genügend saure Reaktion und gute Bewegung sorgen, um Schwammbildung zu vermeiden. Gerade beim Verzinken erweist sich die Bewegung der Bäder äusserst wertvoll und sollte möglichst nie unterbleiben.

Wannen für Zinkbäder. Als solche kommen für kleinere Zinkbäder Steinzeugbehälter in Betracht, während für grosse Zinkbäder Wannen aus Pitchpine oder besser ausgebleite Holzwannen verwendet werden. Die Zinksalzlösungen beeinträchtigen allmählich das Quellvermögen des Holzes und selbst die vorzüglichst gearbeiteten Pitchpine-Wannen fangen mit der Zeit an zu rinnen. Aus diesem Grunde geben wir ausgebleiten Holz- oder Eisenblech-Wannen den Vorzug, besonders dann, wenn die Bäder erwärmt werden. Auch in Cement gemauerte Behälter sind verwendbar, wenn der Cementputz

nach dem Abbinden mehrere Male mit einem dünnflüssigen Asphaltlacke gestrichen wird, um einen Angriff der sauren Bäder auf den Cement zu verhindern.

Das Erwärmen der Zinkbäder erfolgt am besten mittels Dampf, den man durch eine am Boden der Wannen befindliche Schlange aus Hartbleirohr leitet.

Ausführung des Verzinkens. Da durch die galvanische Verzinkung wohl nur in sehr seltenen Fällen eine Dekoration der Metallobjekte bezweckt wird, sondern die Verhütung des Rostens, so wird auf eine mechanische Veredelung der Oberfläche durch Schleifen verzichtet und die Erzielung einer rein metallischen, zunderfreien Oberfläche auf billigere Weise bewirkt.

Dies geschieht durch Beizen, Kratzen, Scheuern mit Sand in Scheuertrommeln oder durch das Sandstrahlgebläse. Letzteres ist für kleine Massenartikel unbedingt zu bevorzugen wie auch für Gegenstände mit nicht zu grossen Flächen; für die Entzunderung der grossen Flächen bei Blechen stellt sich aber dieses Verfahren wegen des Kraftbedarfs zu teuer und erweist sich als zu zeitraubend.

Gerade beim galvanischen Verzinken richtet sich die Ausführung ganz nach der Art und Form der Gegenstände und es dürfte deshalb zweckmässig sein, die verschiedenen Manipulationen. wie solche für bestimmte Objekte erforderlich sind, getrennt zu besprechen.

Verzinkung von Eisenblechen. Das einfachste Verfahren der Dekapierung besteht darin, dass die Bleche nach genügender Entfettung mittels heisser alkalischer Laugen oder Kalkbrei in verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure gebeizt werden, worauf man den gelockerten Zunder (Glühspan) durch Scheuern mit Chamottesteinen und Sand entfernt.

Inwieweit das elektrolytische Dekapierungsverfahren, welches auf Seite 203 beschrieben wurde, Vorteile bringen kann, ist z. Z. in der Praxis noch nicht festgestellt; auf die Dekapierung durch das Sandstrahlgebläse wird man wegen der Kosten für die Kraft verzichten müssen.

Die Herstellung einer zunderfreien, rein metallischen Oberfläche ist ebenso wie für alle anderen galvanischen Prozesse, auch für eine gute festhaftende Verzinkung eine unerlässliche Bedingung. Die mit Zunder bedeckten Stellen der Bleche würden sich zwar ebenfalls verzinken, aber bei der weiteren Verarbeitung der Bleche löst sich die Zinkschicht ab und dies muss vermieden werden.

Die gebeizten und gescheuerten Bleche, meist in den Dimensionen von 2 m Länge und 1 m Breite gelangen nach Befestigung der Blechklemmen in das Zinkbad, für welches man die Formel I vorteilhaft wählt. Ein Anwärmen des Bades auf 40—45° C und eine kräftige Bewegung desselben durch Einblasen von Luft oder durch mechanische Rührwerke gestattet mit einer Stromdichte von $2^1/_2$ Amper und nötigenfalls mehr zu arbeiten, bei welcher in 20 bis 25 Minuten ein genügend starker, rostschützender Niederschlag erreicht wird.

Zum bequemeren Einhängen der Bleche in die Bäder werden letztere bei einer Höhe von 120 cm 60—70 cm tief in den Erdboden versenkt aufgestellt.

Um beim Grossbetriebe nicht auf zu hohe Amper-Leistung der Dynamos zu kommen, empfiehlt es sich, die Bäder in Serie zu schalten und in jedem Bade 3 Bleche von 2×1 m mit einer Gesamtoberfläche von 12 qm pro Bad zu verzinken. Für 4 hintereinander geschaltete Bäder mit je 12 qm Fläche bei doppelseitiger Verzinkung der Bleche ist demnach eine Dynamo von $12 \times 250 = 3000$ Amper (wenn pro qdm mit einer Stromdichte von 2,5 Amper gearbeitet wird) erforderlich und die Klemmenspannung soll 12 Volt betragen, da die Badspannung von $2^1/_2$ bis 3 Volt pro Bad benötigt wird. Mit einer solchen Anlage können in 10 stündigem Betriebe 340 bis 360 Bleche von 2 m $\times$ 1 m doppelseitig rostsicher verzinkt werden, bei Tag- und Nachtbetrieb 820—850 Bleche. Soll die Stärke der Zinkschicht eine grössere sein, so vermindert sich das Produktionsquantum entsprechend der längeren Niederschlagsdauer.

Nach beendeter Verzinkung werden die Bleche in Wasser gespült, in kochendes Wasser einige Minuten eingetaucht bis sie dessen Temperatur angenommen haben und dann zum Trocknen frei aufgestellt oder aufgehängt; das Trocknen der heissen Bleche erfolgt dann in wenigen Minuten.

Die verzinkten Bleche besitzen ein hellgraues, mattes, sammetartiges Aussehen und werden meistens in diesem Zustande verwendet. Soll der Zinkniederschlag glänzend sein, so sind die Bleche am besten trocken mit Stahlkratzbürsten zu kratzen.

Verzinkung von Röhren. Diese bietet ebensowenig Schwierigkeiten, wie die Verzinkung von Blechen. Die Rohre sind entweder mittels des Sandstrahles zunderfrei zu blasen, oder sie werden gebeizt und gescheuert. Um bereits angeschnittene Gewinde vor der Beize zu schützen überzieht man dieselben mit Talg, muss

aber dann vor der Verzinkung den Talg durch heisse Natronlauge oder durch Abreiben mit Benzin entfernen und für gute Entfettung durch Ätzkalk Sorge tragen.

Die Röhren werden am besten zu 4 oder 6 Stück übereinander auf einem Trägergerüst, welches gleichzeitig die Stromleitung vermittelt, angeordnet und es empfiehlt sich, die Rohre sofern ihr Durchmesser beträchtlich ist, nach der Hälfte der Verzinkungsdauer um 90° zu drehen, um eine recht gleichmässige Verzinkung zu erhalten.

Während bei der Verzinkung von geraden, flachen Blechen die Entfernung der Anoden von den Kathoden nur 5—6 cm zu betragen braucht, muss die Entfernung der Zinkanoden von den

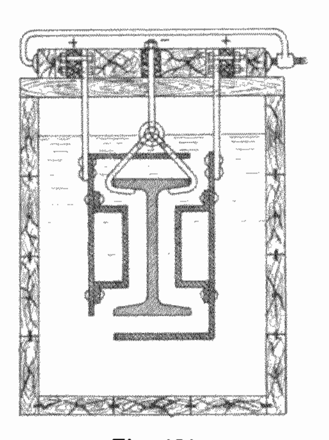


Fig. 121.

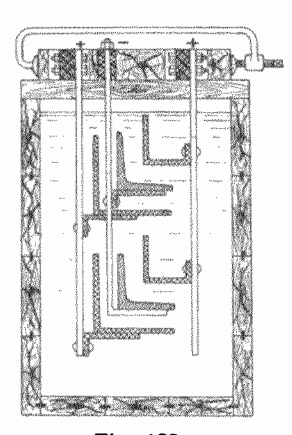


Fig. 122.

Rohren eine desto grössere sein, je grösser der Durchmesser der letzteren ist. Rohre von sehr grossem Durchmesser hängt man besser nicht übereinander, sondern nebeneinander und ordnet zwischen je 2 Rohren eine Anodenreihe, aus entsprechend rund gebogenen Zinkblechen bestehend, an; öfteres Drehen der Rohre ist erforderlich und die gleichmässige Verzinkung wird durch Erwärmen des Bades und kräftige Bewegung gefördert. Die weitere Behandlung der verzinkten Rohre ist die gleiche wie bei der Blechverzinkung angegeben.

Verzinkung von schmiedeeisernen Trägern, T-Eisen, U-Eisen, Winkeleisen. Die billigste Entzunderung geschieht ebenfalls durch Beizen in verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure und tüchtiges Scheuern mit Sand oder Kratzen; auch der transportable Sandstrahl ist gut anwendbar, diese Methode stellt sich aber teuerer als die erstere.

Für die gleichmässige Verzinkung derartiger profilierter Objekte kommt man mit flachen Zinkanoden nicht aus; bei Verwendung solcher schlägt sich auf den den Anoden am nächsten befindlichen Kanten und Flächen weit mehr Zink nieder als auf den vertieften Partien, und man muss deshalb neben der Erwärmung und einer kräftigen Bewegung des Bades zu Profilanoden seine Zuflucht nehmen, welchen man eine den zu verzinkenden Teilen ähnliche Gestalt gibt. Der Zweck dieser Profilanoden ist also lediglich der, alle Partien der Waren in einen möglichst gleichen Abstand von den Anoden zu bringen.

Die Profilanoden können entweder durch Biegen der Zinkbleche hergestellt werden, besser aber, wie wir dies bei mehreren von uns gelieferten Anlagen ausführten, werden quadratische gegossene Zinkbarren an die Zinkbleche genietet oder geschraubt, wie dies z. B. bei der Verzinkung von Trägern vorteilhaft ist. Die vorstehenden schematischen Zeichnungen, Fig 121 u. 122 lassen die Anordnung der Profilanoden erkennen und bedürfen keiner weiteren Erläuterung.

Es ist beim Verzinken der profilierten Gegenstände vorteilhaft, dem Bade nach Formel I per Liter 25 g Dextrose zuzusetzen, da dann das Bad besser in die Tiefen arbeitet, als ohne diesen Zusatz.

Verzinkung von Drähten, Stahlbändern, Litzen. Es kommen hierfür meistens nur Eisen- und Stahldrähte in Betracht, welche durch die Zinkauflage gegen das Rosten geschützt werden sollen. Wie beim Vernickeln von Drähten bereits angeführt wurde, ist ein Galvanisieren der Drähte in Ringen nicht gut ausführbar und es ist deshalb erforderlich, die Drähte vom Ringe abzuwickeln und sie in einem geeigneten Tempo durch die Entfettungs-, Dekapierlösungen und das Zinkbad laufen zu lassen.

Am besten geeignet zur Verzinkung sind blank gezogene Eisen- und Stahldrähte, die nur geringe Vorarbeit vor dem Verzinken erfordern. Es genügt, sofern solche blank gezogene Drähte nicht etwa angerostet sind, sondern von der Ziehbank direkt zum Verzinken kommen können, die Ringe auf eine drehbare Welle entsprechenden Durchmessers zu stecken und die Welle samt Ringen in ein Bassin mit heisser Natronlauge, welches mit Lagern für die Welle versehen ist, einzubringen. Von hier aus passieren die durch die heisse Lauge entfetteten Drähte einige mit dünnem Kalkbrei gespeiste Filzwalzen oder Tuchbacken, wodurch eine nochmalige Entfettung zur grösseren Sicherheit bewirkt wird, gelangen dann unter eine Wasserbrause,

welche anhaftende Lauge und Kalk entfernt, gleiten dann über eine metallische, mit dem negativen Pole der Stromquelle in Kontakt befindliche Rolle und treten in das Zinkbad ein, in welchem unter und über den parallel zueinander laufenden Drähten Zinkanoden angeordnet sind. Die Länge solcher Zinkbäder für die Drahtverzinkung beträgt 6—8 m, die durchschnittliche Geschwindigkeit für Drähte von 1 mm Durchmesser 6 m per Minute, die sich bei Drähten geringeren Durchmessers bis auf 18 m steigern lässt, während für stärkere Drähte eine geringere Geschwindigkeit angezeigt ist.

Nach dem Austritte der Drähte aus dem Bade werden sie durch einen Behälter mit kochendem Wasser geführt und nachdem aufgehaspelt. Die Vorrichtungen zum Aufhaspeln der Drähte werden vorteilhaft durch einen Elektromotor betrieben, unter Verwendung eines Anlasswiderstandes für Tourenregulierung, was ermöglicht, dass dadurch die Geschwindigkeit des Drahtdurchganges im Bade beliebig gewählt und gewechselt werden kann.

Etwas weniger einfach gestaltet sich die Drahtverzinkung, wenn es sich um Drähte handelt, welche durch Walzen hergestellt sind. Diese schon durch ihr schwarzes Aussehen als gewalzte Drähte gekennzeichneten sind mit Zunder bedeckt, der infolge des Walzprozesses sehr festhaftet. Solche Drähte müssen vor der Verzinkung sauber entzundert werden, um eine rein metallische Fläche zu erhalten und es können verschiedene Wege hierfür eingeschlagen werden, für deren Wahl jedoch die Natur und die Eigenschaften des Materials massgebend sind.

Unsere Versuche, derartige Drähte durch den Sandstrahl zu dekapieren, haben zu keinen befriedigenden Resultaten geführt, da trotz Anwendung geeigneter, ringförmig blasender Düsen die Entzunderung zu langsam erfolgt. Man ist daher auf Beizen in Säuren angewiesen, was indessen manche Draht- und Stahlbandsorten nur ganz kurze Zeit vertragen, da sie durch den Beizprozess brüchig werden. Drähte dagegen, die diese Eigenschaft nicht besitzen, beizt man so lange, bis der Zunder teils gelöst, teils wenigstens sehr gelockert ist, taucht sie nach gutem Abspülen in Wasser in kochendes Wasser, um schnelles Trocknen zu veranlassen, und lässt sie dann mittels einer geeigneten Vorrichtung durch die Kratz- bez. Bürstmaschine laufen, durch die der gelockerte Zunder entfernt wird. Drähte, welche das Beizen gar nicht oder nur so kurze Zeit vertragen, dass hierbei eine Entfernung des Zunders, bez. dessen Lockerung nicht eintritt, müssen am besten durchweg mechanisch

blank gemacht werden, sei es durch die Ziehbank oder dadurch, dass man die Drähte über rotierende harte Schleifsteine oder Schmirgelscheiben, die mit Einschnitten für die Drähte versehen sind, führt.

Verzinkung von Kleineisenzeug (Schrauben, Muttern, Nieten, Nägeln, Dachpappenstiften, Zwecken u. s. w.). Die Dekapierung solcher kleiner Teile erfolgt entweder mittels Sandstrahles oder in Scheuertrommeln, unter Verwendung scharfen nassen Sandes; das letztere Verfahren hat zur Voraussetzung, dass die blank gescheuerten Objekte sogleich nach Verlassen der Scheuertrommel zur Verzinkung kommen können, um nicht zu rosten.

Zur galvanischen Verzinkung obengenannter kleiner Massenartikel ist kein Apparat geeigneter, als der auf Seite 272 beschriebene patentierte Schaukelapparat. Verzinkt man in Sieben, so muss durch öfteres Umrühren für eine Lageveränderung der Objekte im Interesse einer allseitigen Verzinkung gesorgt werden; die hierfür aufgewendete Arbeit fällt bei Benutzung des Schaukelapparates, bei dem das beständige Hin- und Herrollen des Inhalts mechanisch bewirkt wird, weg. Im Schaukelapparate lassen sich grosse Mengen Waren, z. B. 20—25 kg kleiner Schuhzwecken, Nägel u. s. w. auf einmal verzinken, das sind Mengen, die sich im Siebe kaum oder nur unvollkommen bewältigen lassen.

Für die Verzinkung kleiner Massenartikel ist das Zinkbad nach Formel II in erwärmtem Zustande gut geeignet; bei der Verwendung des Schaukelapparates oder eines sonstigen mechanisch bewegten Apparates, der zur Aufnahme kleiner Gegenstände geeignet ist, ist die Möglichkeit gegeben, ja geboten, infolge der beständigen Bewegung mit hohen Stromdichten zu arbeiten und dadurch eine entsprechend grosse Menge Zink in verhältnismässig kurzer Zeit niederzuschlagen.

Die weitere Behandlung der verzinkten Kleineisenwaren besteht darin, dass sie in Sieben gewaschen und durch Eintauchen in kochendes Wasser und Schütteln mit erwärmten, reinen Sägespänen rasch getrocknet werden. Die letztgenannte Manipulation kann auch unterbleiben.

Verzinkung durch Kontakt siehe Kontaktgalvanisierung.

Zinklegierungen lassen sich mittels des galvanischen Stromes niederschlagen und ist der Erzeugung der hauptsächlichsten Zinklegierung, des Messings, ein besonderes Kapitel gewidmet worden; es ist ferner einer Zink-Kupfer-Nickellegierung (Neusilber) auf

Seite 292 gedacht worden und es erübrigt hier noch einiger anderer auf galvanischem Wege herstellbarer Legierungen aus Zink und Zinn, und aus Zink, Zinn und Nickel zu erwähnen.

Ein geeignetes Bad zum Niederschlagen einer Legierung aus Zink und Zinn besteht aus

Chlorzink	**12 g**
Zinnchlorid, kryst.	**6 g**
Weinstein, pulv.	**16 g**
Pyrophosphorsaures Natron	**5 g**
Wasser	**1 l.**

Die Salze sind bei Siedehitze zu lösen, die erkaltete Lösung ist zu filtrieren und ist hierauf zum Gebrauche fertig. Als Anoden dienen gegossene Platten aus gleichen Teilen Zink und Zinn.

Besondere Vorzüge dieses Niederschlages haben wir nicht ermitteln können, dagegen wirkt ein Niederschlag, welcher Zink im starken Überschusse enthält, fast ebenso rostschützend auf Eisen, wie ein reiner Zinkniederschlag.

Stellt man sich ein Bad dar, welches als Leitungssalz zitronensaures Natron und Chlorammonium, die Chloride der Metalle im Verhältnisse von 4 Zinkchlorid : 1 Zinnchlorid enthält, so resultiert ein Niederschlag, der einmal ziemlich rostschützend wirkt, dann auch besser in die Tiefen geht, als reines Zink. Setzt man dem Bade etwas Quecksilberchlorid oder Chlornickel zu, so entstehen Legierungen von Zink, Zinn und Quecksilber, bez. Zink, Zinn und Nickel, die sich durch weit feinere Struktur vor den reinen Zinkniederschlägen auszeichnen.

Verbleiung.

Die **Eigenschaften des Bleies** interessieren uns nur insofern, als dasselbe von manchen Mineralsäuren weniger angegriffen wird als andere Metalle und man hat deshalb die Objekte mit einem Bleiüberzuge versehen, um sie gegen die Wirkung solcher Agentien zu schützen. Zu Dekorationszwecken werden galvanische Niederschläge von metallischem Blei kaum benutzt und die als Schutz gegen chemische Einflüsse hergestellten kranken meist daran, dass sie nicht von genügender Dichte hergestellt werden können, um das Grundmetall einigermassen längere Zeit den äusseren Einflüssen zu entziehen. Genauere Angaben über Bleiniederschläge finden sich in

einer Publikation von Glaser, Zeitschrift für Elektrochemie 1900/01, Seite 365, 381 u. ff.

Bleibäder. Nach einer französischen Vorschrift löst man durch längeres Kochen

(I)	Kalihydrat (Ätzkali)	50 g
	Bleiglätte, fein pulverisiert	5 g
	in Wasser	1 l.

Nach Watt dient zum Verbleien eine Lösung von

(II)	Essigsaurem Bleioxyd	5 g
	Essigsäure	5 g
	Wasser	1 l.

Recht starke Niederschläge von Blei konnte Verfasser erhalten aus einer Lösung von äthylschwefelsaurem Bleioxyd mit Zusatz von äthylschwefelsaurer Magnesia nach dem D. R. P. Nr. 134736.

Die Bleibäder erfordern Anoden aus Bleiblech oder gegossenen Bleiplatten, und einen schwachen Strom. Der gebildete Bleiniederschlag muss öfters gekratzt werden, um den Niederschlag zu dichten und eine grössere Stärke zu erzielen. Eisen wird zweckmässig vorher verkupfert.

Auf den Anoden scheidet sich Bleisuperoxyd ab, weshalb eine öftere Reinigung der Anoden mittels Kratzbürste angezeigt ist. Die Bildung von Bleisuperoxyd auf den Anoden wird zur Erzeugung der sogenannten Nobilischen Farbenringe (Elektrochemie) verwertet, von der gleich die Rede sein wird.

Nobilische Farbenringe (Irisfarben, Elektrochemie). Die Abscheidung von Bleisuperoxyd in dünnen Schichten auf den Anoden, resp. auf den als Anoden eingehängten Waren, erzeugt prachtvolle Farbeneffekte. Zur Erzielung solcher Farben benutzt man ein Bad, welches man durch halbstündiges Kochen von 100 g Ätzkali, 25 g Bleiglätte und 1 l Wasser herstellt. Ein gutes Irisbad erhält man nach den Versuchen des Verfassers auch durch Lösen von 60 g reinem Ätznatron in 500 g Wasser und Zugiessen einer Lösung von 20 g Bleizucker in 500 g Wasser unter Umrühren.

Die Ausführung geschieht folgendermassen. Die sorgsam entfetteten und dekapierten Waren hängt man an die Anodenstangen und führt einen dünnen, durch biegsamen Kupferdraht mit der Warenstange verbundenen Platindraht oder Bleidraht bei schwachem Strome in die Bleilösung ein. Nachdem dies geschehen, sieht man auf den Waren Farbennüancen in der Reihe gelb, grün, rot, violett

und blau sich bilden, die bei längerer Einwirkung des Stromes in ein missfarbiges Braun übergehen, welches auch gleich von Anfang an auftritt, wenn der Strom zu stark war, resp. der Platindraht zu tief eintauchte. Eine solche misslungene Färbung muss man durch die Gelbbrenne entfernen und nach gründlichem Abspülen in Wasser von neuem ins Bad bringen.

Gewöhnlich genügt für nicht zu grosse Flächen, die gefärbt werden sollen, ein mittelgrosses Bunsenelement, wenn der Platindraht etwa 2 cm tief eintaucht. Einige Versuche werden übrigens den Ausführenden bald erkennen lassen, wie er sich bezüglich der Stromzuleitung und des Einführens des Platindrahtes zu verhalten hat.

Farben mit allen möglichen reizenden Kontrasten haben wir erhalten, wenn zwischen die zu färbenden Waren und den Platindraht ein Stück kräftiges Pergamentpapier in senkrechter Lage gestellt wurde, oder auch, wenn das Pergamentblatt mit vielen Löchern oder radialen Ausschnitten versehen war.

Bei Herstellung der Irisbleche (d. s. vernickelte und dann mit Bleisuperoxyd überzogene Zinkbleche) verwendet man als Ware ein Bleiblech von gleicher Grösse, wie die zu irisierenden Bleche und arbeitet mit einem Strome von ca. $2^1/_2$ Volt. Der sich im Bade bildende Schlamm muss von Zeit zu Zeit entfernt werden, da andernfalls die Farbtöne nicht rein ausfallen.

Eisenniederschläge (Verstählung).

Von der galvanischen Verstählung ist der Hauptsache nach praktisch nur Gebrauch gemacht worden, Druckplatten aus weicherem Metalle mit Eisen zu überziehen, um die Abnutzung derselben beim Drucken zu vermindern. Wir verdanken Böttger den Hinweis auf diese Anwendung der Eisenniederschläge; die daran geknüpften Erwartungen, die Kupfergalvanoplastik durch die Eisengalvanoplastik bei Klischees gänzlich zu ersetzen, haben sich aber bis jetzt noch nicht erfüllt, trotzdem dass auf diese Verbesserung die Bestrebungen vieler Gelehrter und Praktiker, wie Stammer, Berthold, Klein, Feuquières, Varrentrapp u. A. gerichtet waren.

Es sollen hier nur die zur Verstählung dienenden Bäder, nicht die zur Herstellung starker galvanoplastischer Eisenniederschläge geeigneten Lösungen und die Bedingungen, unter denen sie erhalten werden, besprochen werden. Bezüglich der letzteren sei auf das besondere Kapitel „Galvanos in Stahl“ verwiesen.

Eisen-(Stahl-)Bäder.

Nach Varrentrapp:

(I)	**Schwefelsaures Eisenoxydul (reiner Eisenvitriol)**	**135 g**
	Chlorammonium (Salmiaksalz)	**100 g**
	Wasser	**1 l.**

Stromspannung bei 10 cm Elektrodenentfernung 1,0 Volt.

Stromdichte 0,2 Amper.

Behufs Bereitung des Bades kocht man das Wasser zur Entfernung aller Luft 1/2 Stunde lang ab und fügt nach dem Abkühlen den reinen, oxydfreien Eisenvitriol und das Chlorammonium zu. Dieses Bad wird leicht durch den Einfluss der Luft und durch den an den Anoden auftretenden Sauerstoff zersetzt, es scheidet sich unlösliches basisch schwefelsaures Eisenoxyd als zartes Pulver und Eisenoxydhydrat ab, welche von der Flüssigkeit öfters durch Filtration zu trennen sind. Um die Zersetzbarkeit zu verringern, kann man das leichter rein und oxydfrei zu erhaltende Doppelsalz schwefelsaures Eisenoxydul-Ammon verwenden.

(II)	**Chlorammonium (Salmiaksalz)**	**100 g**
	Wasser	**1 l.**

Stromspannung bei 10 cm Elektrodenentfernung 1,0 Volt.

Stromdichte 0,2 Amper.

Diese einfache neutrale Salmiaklösung wird zu einem Eisenbade formiert, wenn man als Anoden Eisenbleche und als Ware ebenfalls ein Eisen- oder Kupferblech einhängt und den Strom zirkulieren lässt, bis eine regelrechte Abscheidung von Eisen erzielt wird; dies ist gewöhnlich nach 5—6 Stunden der Fall. Eine Abscheidung von Eisenoxydhydrat findet in diesem Bade allerdings auch statt, jedoch in geringerem Masse, als in dem nach der Formel I bereiteten Bade. Praktiker, mit denen wir uns zu unterhalten Gelegenheit hatten, haben mit diesem Bade die besten Resultate erzielt, wenn es sich um Herstellung eines Eisenüberzugs von nicht zu grosser Stärke handelte.

Nach Böttger dient zum Verstählen folgendes Bad:

(IIa)	**Ferrocyankalium**	**10 g**
	Weinsaures Kali-Natron	**20 g**
	Dest. Wasser	**200 cc,**

hierzu 3 g schwefelsaures Eisenoxydul in 50 cc Wasser gelöst. Es entsteht eine mässige Ausscheidung von Berliner Blau und man setzt nun tropfenweise unter fortwährendem Umrühren so lange von einer Ätznatronlösung hinzu, bis der blaue Niederschlag verschwunden ist. Die erhaltene klare, schwach gelbliche Lösung kann direkt zum Verstählen benutzt werden,

Einen starken und sehr harten Eisenniederschlag erhält man in einem Bade folgender Zusammensetzung:

(III)	**Schwefelsaures Eisenoxydul-Ammon**	**36 g**
	Citronensäure, kryst.	**25 g**
	Wasser	**1 l.**
	Ammoniak bis zur neutralen oder schwach sauren Reaktion.	

Stromspannung bei 10 cm Elektrodenentfernung 2,0 Volt.
Stromdichte 0,3 Amper.

Behandlung der Eisenbäder. Wie schon erwähnt, ist der gebildete unlösliche Niederschlag in den Eisenbädern zeitweilig durch Filtration aus dem Bade zu entfernen; dieser Niederschlag ist sehr zart und es ist zu befürchten, dass derselbe, einmal aufgerührt, sich auf die zu verstählenden Objekte ablagert und ein Haften des Niederschlages verhindert, resp. eine Bildung von Löcherchen veranlassen wird. Man wird daher stets gut tun, zu den Stahlbädern Wannen von viel grösserer Tiefe zu wählen, als der Höhe der Waren entspricht, wodurch das Aufrühren des Bodensatzes beim Einhängen der Objekte am besten umgangen wird.

Bei Verwendung von Stahlanoden werden die Bäder u. U. etwas leicht sauer, was sich dadurch vermeiden lässt, dass man einige, mit kohlensaurer Magnesia gefüllte Leinwandbeutelchen ins Bad hängt. Anoden aus weichem Eisen dagegen befördern ein Alkalischwerden des Elektrolyten und man muss bei deren Verwendung von Zeit zu Zeit die Reaktion des Bades prüfen und durch Zusatz von ganz verdünnter Schwefelsäure oder besser Citronensäure die neutrale Reaktion wieder herstellen.

Die aus einem alkalisch gewordenen Eisenbade erzielten Niederschläge zeigen geringe Härte, bilden sich schnell matt und haben Neigung zum Abblättern.

Ausführung des Verstählens. Die Objekte selbst müssen wie bei allen galvanischen Prozessen sauber entfettet und dekapiert werden; dieselben sind in den Bädern nach Formel I und II bei einem Strome von 1,5—2 Volt und einer Entfernung der Anoden von 10—12 cm zu decken, worauf der Strom auf 1 Volt abzuschwächen ist. Um einigermassen stärkere Eisenniederschläge herzustellen, muss durch öfteres Aufschlagen auf die Warenstange mit dem Finger das Entweichen der Wasserstoffbläschen, die sich an den Waren bei nur einigermassen kräftigem Strome ansetzen, befördert werden.

Nach beendeter Verstählung sind die Objekte gründlich zu spülen, in recht heisses Wasser zu tauchen und in Sägespänen zu trocknen, worauf man sie noch in einem auf ca. 100° C. erhitzten Trockenofen mehrere Stunden liegen lässt, um sicher alle Feuchtigkeit aus etwa vorhandenen Poren auszutreiben.

Das Verstählen von Druckplatten hat vor der Vernickelung den Vorteil, dass man abgenützte Platten schnell durch verdünnte Schwefelsäure oder ganz verdünnte Salzsäure vom Niederschlage befreien und neu verstählen kann. Hinsichtlich der Widerstandsfähigkeit der verstählten Druckplatten haben wir festgestellt, dass sie geringer ist, als diejenige der vernickelten Platten, welche bis zu 200000 Abzügen ohne erkennbare Abnutzung aushielten, gute Vorrichtung der Platten in der Maschine vorausgesetzt.

Zum Verstählen der Druckplatten ist ein Bad nach Formel II oder III gut geeignet.

Antimon- und Arsenniederschläge.

Eigenschaften des Antimons. Das galvanisch niedergeschlagene Antimon besitzt einen grauen Glanz, während das gediegene, geschmolzene Antimon eine silberweisse Farbe zeigt. Es ist hart, sehr spröde, schmilzt bei 450° C. und verbrennt bei starker Rotglühhitze zu Oxyd. An der Luft hält sich das Antimon bei gewöhnlicher Temperatur unverändert, von kalter Salzsäure wird es nicht, von heisser Salzsäure zu Antimonchlorid gelöst; kalte, verdünnte und konzentrierte Schwefelsäure wirken nicht auf Antimon,

dagegen bildet heisse konzentrierte Schwefelsäure schwefelsaures Antimonoxyd. Von Salpetersäure wird das Metall je nach der Stärke und Temperatur der Säure mehr oder minder energisch oxydiert.

Antimonbäder. Die galvanische Verantimonierung findet in der Industrie keine häufige Anwendung, obschon Antimonniederschläge zur Herstellung von Dekorationskontrasten ganz geeignet sind. Der Grund liegt jedenfalls darin, dass man bis jetzt noch kein recht zuverlässiges Bad besitzt, welches Niederschläge ohne beim Galvanisieren auftretende Übelstände liefert.

Das besondere Studium der galvanischen Antimonniederschläge ist Böttger und Gore zu verdanken, welcher letztere auch die Explosivität des aus einer chloridhaltigen oder salzsäurehaltigen Lösung niedergeschlagenen Antimons entdeckte.

Nach Gore liefert ein Bad, welches aus

(I)		
	Brechweinstein	**85 g**
	Weinsäure	**85 g**
	Salzsäure	**120 g**
	Wasser	**1 l**

besteht, einen grauen, krystallinischen Antimonniederschlag, und es erfordert dieses Bad einen Strom von ungefähr 3 Volt. Der Niederschlag besitzt die Eigenschaft, mit einem harten Gegenstande geritzt oder geschlagen unter Ausgabe einer weissen Dampfwolke und manchmal mit Lichtentwickelung zu explodieren, wobei stets eine bedeutende Wärmeentwickelung bemerkbar wird. Die Explosivität des Niederschlags ist die Folge eines Gehaltes von Chlorantimon, und fand Böttger 3—5%, Gore 6% Chlorantimon im Niederschlage. Den gleichen explosiven Niederschlag erhält man, wenn man mit dem Strome eine einfache Lösung von Antimonchlorid in Salzsäure (flüssige Spiessglanzbutter, Liquor Stibii chlorati) elektrolysiert.

Um einen glänzenden, nicht explosiven Niederschlag zu erhalten, kann man eine Lösung von

(II)		
	Kohlensaurem Kali (Potasche)	**125 g**
	Schwefelantimon, pulverisiert	**60 g**
	Wasser	**1 l**

verwenden, die man durch längeres Kochen des Schwefelantimonpulvers mit der Potaschenlösung unter Ersatz des verdampfenden Wassers bereitet und heiss verwendet. Als Anoden bedient man sich gegossener Antimonplatten oder Platinbleche.

Gute Resultate liefert auch folgendes Bad:

(III)	Schlipp'sches Salz	50 g
	Wasser	1 l.

Das Salz wird einfach im Wasser gelöst; die Spannung, welche das Bad erfordert, ist 4 Volt. Während des Elektrolysierens entweicht Schwefelwasserstoff, eine Unannehmlichkeit, die dem Gebrauche dieses Bades Schranken setzt.

Eigenschaften des Arsen. Es besitzt eine grauweisse Farbe, starken Metallglanz, ist sehr spröde und verflüchtigt sich bei Rotglühhitze. In trockener Luft behält das Arsen seinen Glanz, in feuchter Luft läuft es aber bald dunkel an; verdünnte Salz- und Schwefelsäure greifen Arsen fast gar nicht an, konzentrierte Schwefelsäure, wie auch Salpetersäure oxydieren es zu arseniger Säure. Werden Ätzalkalien mit Arsen zusammen geschmolzen, so wird ein Teil desselben zu arsenigsaurem Alkali umgewandelt.

Arsenbäder. Arsenniederschläge finden häufiger als Antimonniederschläge in der Metallindustrie Anwendung, um einen blaugrauen Ton von einer gewissen Wärme zu erzeugen, der sich in Verbindung mit Hellkupfer, Messing u. s. w. sehr hübsch ausnimmt. Man bezeichnet den Niederschlag gemeinhin, aber fälschlich, auch als Grauglanzoxyd, denn von einem Oxydationsprozess ist hierbei keine Rede. Zum Niederschlagen von Arsen auf alle Metalle eignet sich folgende Lösung:

(I)	Arsenige Säure, pulv.	50 g
	Pyrophosphorsaures Natron, kryst.	20 g
	Cyankalium 98%	50 g
	Wasser	1 l.

Das pyrophosphorsaure Natron und Cyankalium werden in 1 l Wasser aufgelöst, die arsenige Säure unter Umrühren zugefügt und bis zu deren Lösung erhitzt. Es entweichen hierbei blausäurehaltige Dämpfe, vor deren Einatmung man sich sorgsam zu hüten hat und deshalb das Abkochen unter einem gut ziehenden Dunstabzuge oder im Freien vornehmen muss. Das Bad muss am besten warm angewendet werden und erfordert einen kräftigen Strom von mindestens 4 V., sodass man also wenigstens drei Bunsenelemente auf Spannung (Seite 119) schalten muss. Beim Einhängen der Waren färben sie sich blauschwarz, die Farbe geht dann mit wachsender Stärke des Niederschlags in hellblau und das richtige Arsengrau über. Als

Anoden sind Platinbleche oder Kohleplatten zu verwenden. Statt des Bades nach Formel I lässt sich auch eine Lösung von

(II)	**Arsenigsaurem Natron**	**50 g**
	Cyankalium 98%	**25 g**
	Wasser	**1 l**

verwenden, die nach halbstündigem Abkochen und Filtrieren und bei einer Temperatur von mindestens 75—80° C. bei kräftigem Strome einen guten Arsenniederschlag liefert.

Grosse Bäder, welche man nicht gern heiss, sondern kalt arbeiten lässt, müssen konzentrierter sein und erfordern höhere Stromspannung als die heissen Arsenbäder.

Wenn die Bäder anfangen, unregelmässig und träge niederzuschlagen, müssen sie am besten durch neue Lösungen ersetzt werden, da ein Auffrischen verschiedene Übelstände mit sich bringt.

Bei Ausführung der Antimon- und Arsenniederschläge auf galvanischem Wege sind besondere andere Punkte, als wie sie bei den übrigen Galvanisierprozessen angegeben sind, nicht zu beachten.

Nur auf eine Erscheinung möge hier hingewiesen werden, welche oftmals zu fehlerhaften Niederschlägen Veranlassung gibt. Wenn z. B. Beschläge aus Zink. wie sie für die altdeutschen Bücherdeckel, Juwelenkästchen u. s. w. Verwendung finden, in Kupfer und Arsenniederschlag, also zweifarbig hergestellt werden, so ist es erforderlich, die Beschläge erst zu verkupfern, dann nach dem Polieren und Reinigen der verkupferten Beschläge die Stellen, welche keinen blaugrauen Arsenniederschlag erhalten sollen, durch Lack zu decken. Bringt man derartig behandelte Gegenstände nach nochmaliger Entfettung und Dekapierung in Cyankalium in das Arsenbad, so zeigen sie häufig hässliche Flecken in Stecknadelkopfgrösse. Diese Erscheinung tritt aber nicht auf, wenn man die Gegenstände vor Einbringen in das Arsenbad durch ein mit etwas Salpetersäure angesäuertes Wasser, ca. 10 g Salpetersäure auf 1 l Wasser, zieht und gut mit reinem Wasser abspült.

Die auf galvanischem Wege herstellbaren Niederschläge von Chrom, Wolfram, Cadmium und Wismut haben bis jetzt noch keine praktische Bedeutung erlangt, daher deren Besprechung mit Fug und Recht unterbleiben kann. Betreffs der Silber-Cadmiumniederschläge sei auf Arcasversilberung (Seite 349) verwiesen.

Aluminiumniederschläge.

Wir sind uns voll bewusst, dass die Überschrift dieses Kapitels keine Berechtigung hat, haben sie aber deshalb gewählt, weil häufig an den Verfasser Anfragen gelangen, ob wir Bäder zur galvanischen Veraluminierung liefern können.

Es sind eine Menge Vorschriften zur Bereitung von Aluminiumbädern veröffentlicht worden, wir haben trotz der voraussichtlichen Erfolglosigkeit die Mühe nicht gescheut, die meisten dieser Vorschriften zu prüfen und haben dadurch weiter nichts erzielen können als zu bestätigen, dass es bis jetzt nicht möglich ist, Aluminium aus den wässerigen Lösungen seiner verschiedenen Salze durch den Strom auf der Kathode abzulagern.

Nach amerikanischen Berichten sollte es gelungen sein, die Eisenkonstruktion achtstöckiger Häuser mit starkem Aluminiumniederschlage zu überziehen, ja das angewandte Verfahren wurde sogar in allen Details beschrieben — jedenfalls ein schöner Traum des betreffenden Reporters. Bedauerlich bleibt nur, dass solche Elaborate auch in unsere wissenschaftlichen Zeitschriften gelangen, wo es doch ein Leichtes wäre, bei einer einigermassen gewissenhaften Prüfung die Dichtung von der Wahrheit zu scheiden. Gewissenlose Lieferanten bieten ihren Kunden Aluminiumbäder an und lassen sich dieselben teuer genug bezahlen: es sind uns solche in diesen Bädern galvanisierte Gegenstände eingesendet worden, bei Untersuchung des Niederschlages fanden wir, dass er lediglich aus Zinn bestand. Es lag also eine absichtliche Täuschung vor. Andere, die an den Wert ihrer Erfindung ernstlich glauben, haben uns ebenfalls angeblich veraluminierte Gegenstände eingeschickt und uns die Verwertung ihrer Erfindung in dem guten Glauben, einen Aluminiumniederschlag erzielt zu haben, angeboten. Der Niederschlag erwies sich in einem Falle als ein dünner Zinkniederschlag, welcher der Verwendung zinkhaltiger Tonerdesalze seine Entstehung verdankte, in anderen Fällen als ein Eisenniederschlag aus gleicher Ursache.

Durch das Zusammentreffen der genannten Einflüsse und der in den letzten Jahren stark entwickelten Aluminiumindustrie ist eine Beunruhigung in die Kreise der galvanischen Industrie hineingetragen worden, welche den Wunsch nach Aluminiumbädern erklärlich erscheinen lassen und verweisen wir deshalb an dieser Stelle noch-

mals darauf, dass die Abscheidung von Aluminiummetall aus seinen Lösungen wohl ein frommer Wunsch bleiben wird, ohne uns auf eine wissenschaftliche Begründung, die nicht in den Rahmen dieses Handbuches passen würde, einzulassen.

Galvanische Niederschläge auf Aluminium.

Die Herstellung galvanischer Niederschläge auf Aluminium hat grosse Schwierigkeiten, die in dem Verhalten dieses Metalles gegen die galvanischen Bäder begründet sind. Die Niederschläge bilden sich wohl, besitzen aber keine Haltbarkeit und ganz besonders die cyankaliumhaltigen Bäder liefern die schlechtesten Resultate infolge der Einwirkungen alkalischer Lösungen auf das Grundmetall. Seitdem die Erzeugung des Aluminiums durch Elektrolyse seiner feuerflüssigen Doppelverbindungen in so ausgedehntem Masse zugenommen hat und eine grosse Menge Gegenstände des Luxus wie des praktischen Gebrauches aus Aluminium hergestellt werden, stellte sich das fühlbare Bedürfnis ein, diese Gegenstände durch Galvanisieren zu dekorieren, teils auch ganz mit anderen Metallen zu überziehen, weil die Farbe des Aluminiums durchaus keine sympathische ist. Man beobachte nur die Schaufenster einer Aluminiumwarenfabrik — grau in grau, — beleidigt wendet sich das Auge des Beschauers ab und sucht nach einem angenehmeren Ruhepunkte.

Das Aluminium verhält sich so verschieden von anderen Metallen gegen unsere Dekapierungsmittel, dass für die Reinigung desselben schon ein ganz verschiedener Weg eingeschlagen werden muss, als wir ihn für die Vorbereitung der anderen Metalle beschrieben haben. Salpetersäure ist fast ohne Wirkung auf Aluminium, die Gelbbrenne wirkt ebenso wenig, dagegen greifen konzentrierte Salzsäure, verdünnte Flussäure und ganz besonders alkalische Laugen das Aluminium an.

Wenn man daher polierte Aluminiumgegenstände für den galvanischen Prozess vorbereiten will, wird man sich mit einer Entfettung in Benzin begnügen und die alkalischen Laugen vermeiden müssen, weil sie ohnehin noch bei dem später zu beschreibenden Verfahren nach dem Patente des Prof. Neesen in Aktion treten und die Politur etwas beeinträchtigen. Nicht polierte Waren aus Aluminium wird man ruhig mit Ätzkali- oder Ätznatronlauge ent-

fetten und zur Erzielung einer matten weissen Oberfläche kurze Zeit in verdünnter Flussäure beizen und dann tüchtig in fliessendem Wasser spülen.

Behufs Erzielung eines galvanischen Niederschlages auf Aluminium hielt man es für geboten, das Metall erst zu verkupfern. Die Aluminium-Gesellschaft in Neuhausen empfahl zu diesem Zwecke eine Lösung von salpetersaurem Kupfer, allein die Haftbarkeit des Kupferniederschlages war ebenfalls ungenügend und bei einer darauf folgenden Versilberung, Vernickelung oder dergl. stieg der Niederschlag auf.

Ebenso wenig zuverlässig erwies sich das von Delval empfohlene Kupferbad aus 85 g pyrophosphorsaurem Natron, 20 g Kupfervitriol und 20 g doppeltschwefligsaurem Natron auf 1 l Wasser.

Nach einem andern patentierten Verfahren sollte das Galvanisieren von Aluminium gut und tadellos gelingen, wenn das Metall durch Ansieden in einem mit Cyanquecksilberkalium versetzten Silberbade mit einem Silberamalgam leicht überzogen wurde. Auch nach dieser Behandlung konnten sichere Resultate nicht immer erhalten werden.

Nach Villon sollen Gegenstände aus Aluminium eine Stunde lang in ein aus 150 g Glyzerin, 25 g Zinkcyanid und 25 g Zinkjodid bestehendes Bad getaucht, dann bis zur Rotglut erhitzt werden. Nach dem Erkalten bürstet man mit einer harten Bürste in Wasser und bringt die Waren ins Silber- oder Goldbad. Der Erfolg dieses Verfahrens erscheint ebenfalls fraglich.

Das zweifellos beste und sicherste Verfahren ist dasjenige welches im Jahre 1893 von Prof. Neesen publiziert wurde. Dasselbe besteht darin, dass die entfetteten Aluminiumwaren zuerst in eine Ätznatronlauge getaucht werden, bis aufsteigende Gasblasen die Einwirkung der Lauge auf das Metall erkennen lassen. Dann werden die Gegenstände, ohne sie zu spülen, in eine Lösung von 5 g Quecksilberchlorid auf 1 l Wasser wenige Minuten eingetaucht, gespült, nochmals in die Ätznatronlauge gebracht und ohne sie abzuspülen von hier in ein Silberbad eingehängt. Der nach dieser Vorbereitung erzielte Silberniederschlag haftet sehr fest, lässt sich kratzen und mit dem Stahle polieren, ohne aufzusteigen, er kann direkt vergoldet, vermessingt oder nach vorheriger Verkupferung im cyankalischen Kupferbade stark vernickelt und auf den Polierscheiben poliert werden, ohne Gefahr, dass eine Loslösung vom Grundmetalle stattfindet. Diese Angaben des Patentinhabers hat

Verfasser bei Prüfung des Verfahrens bestätigt gefunden, es bleibt nur noch zu untersuchen und festzustellen, ob bei längerer Aufbewahrung derartig behandelter galvanisierter Aluminiumgegenstände nicht durch eine Veränderung des Grundmetalles der Niederschlag zum Abblättern gebracht wird.

Nach Göttig soll zunächst auf dem Aluminium ein dünner festhaftender Niederschlag von Kupfer erzeugt werden durch Verreiben einer Kupfervitriollösung mit Zinnpulver und mit Schlämmkreide; oder es soll ein Zinniederschlag hergestellt werden durch Auftragen einer Chlorzinn-Chlorammoniumlösung mittels einer weichen Messingbürste.

Die Mannesmann-Röhrenwerke erzielen haltbare galvanische Niederschläge dadurch, dass sie das Aluminium mit Lösungen von Schwefelgold oder Schwefelsilber in Schwefelbalsam und ätherischen Ölen bepinseln und durch Einbrennen in einer Muffel unter Luftabschluss bei 450—500° C. die Metalle einbrennen. Die ausgeschiedenen dünnen Metallschichten haften fest auf dem Aluminium und werden dann mit einem beliebigen galvanischen Überzuge versehen.

Nach einem derselben Gesellschaft patentierten Verfahren sollen die Gegenstände erst in einer kochenden Lösung von Zinkstaub in Ätznatron durch Eintauchen mit einem festhaftenden (?) Zinkhäutchen versehen und dann galvanisiert werden.

Da alle vorstehend genannten Methoden zum Teil unsichere Resultate liefern, ist in neuerer Zeit vorgeschlagen worden, das Aluminium zunächst in leicht schmelzbaren Metallsalzen (Kupferchlorid, Zinnsalz) mit einem Überzuge dieser Metalle zu versehen und sie dann in wässerigen Elektrolyten weiter zu behandeln.

Niederschläge durch Kontakt

(Kontaktgalvanisierung), durch Ansieden u. Anreiben.

Bringt man ein Metallblech, z. B. Kupfer in eine Lösung, welche die Kationen eines Metalles von einem geringeren Lösungsdrucke (Seite 54) enthält, beispielsweise eine Lösung von Kaliumsilbercyanid in Wasser mit überschüssigem Cyankalium, die man auf ca. 70° C. erwärmt hat, so tritt folgender Vorgang ein. Durch den osmotischen Druck (Seite 53) werden Metalljonen der Lösung, in unserem Falle Silberjonen, auf dem Kupferbleche abgeschieden, wodurch sich der osmotische Druck der Lösung vermindert. Infolge dieser Verminderung des osmotischen Drucks können durch den Lösungsdruck Kupferjonen in Lösung getrieben werden, während weitere Silberjonen auf dem Kupferbleche zur Abscheidung gelangen. Es findet also während der Bildung des Niederschlages gleichzeitig eine Auflösung des zu überziehenden Metalles, in unserem Falle des Kupfers statt, und dieser Vorgang kommt zum Stillstand, wenn das Kupferblech mit einem zusammenhängenden Überzuge von Silber bedeckt ist, welcher eine weitere Lösung von Kupfer im Elektrolyten verhindert.

Der Vorgang lässt sich auch noch auf andere Weise dadurch erklären, dass beim Eintauchen des Kupfers in die Silberlösung das Kupfer negativ geladen wird, infolge elektrostatischer Anziehung die positiven Silberjonen angezogen und am Kupfer abgeschieden werden.

Die auf diese Weise erzeugten Niederschläge bezeichnet man allgemein als solche durch Eintauchen oder auch durch Ansieden, wenn der Elektrolyt stark erhitzt wurde.

Der gleiche Vorgang spielt sich ab, wenn Metallobjekte durch Aufpinseln oder Anreiben eines Elektrolyten, welcher ein Metall mit geringerem Lösungsdrucke enthält, als ihn das Metall des zu überziehenden Gegenstandes besitzt, galvanisiert werden.

Da die elektropositiveren Metalle der alten Spannungsreihe einen grösseren Lösungsdruck besitzen als die elektronegativen Metalle, so kann man sich dahin zusammenfassen, dass die elektropositiven Metalle beim Eintauchen in geeignete Lösungen der elektronegativen Metalle letztere zur Abscheidung bringen, und sich mit denselben unter gewissen Bedingungen als zusammenhängender Niederschlag überziehen.

Aus dem oben geschilderten Vorgange, nach welchem nur so lange eine Abscheidung eintritt, bis das elektropositive Metall mit einem zusammenhängenden Überzuge des elektronegativen Metalls versehen ist, erhellt, dass diese Niederschläge nur sehr dünn sein können und dass sie sich auch durch längere Einwirkung des Elektrolyten nicht verstärken lassen, wenn man nicht andere Mittel zu Hilfe nimmt.

Anders gestaltet sich der Vorgang, wenn ein Niederschlag durch Berührung, (Kontakt) eines Metalles mit einem anderen Metalle in einem Elektrolyten erzeugt wird. Berührt man ein in eine cyankalische Kaliumsilbercyanidlösung tauchendes Kupferblech mit einem elektropositiven Metalle, z. B. einem Zinkstabe oder Zinkbleche derart, dass letztere gleichzeitig in den Elektrolyten tauchen, so entsteht ein galvanischer Strom, der am Kupferbleche Silberjonen abscheidet, während am Zinkbleche Zinkjonen in Lösung getrieben werden. Die Abscheidung des Silbers geht hierbei weiter, auch wenn das Kupferblech mit einem zusammenhängenden Silberniederschlage bedeckt ist, sofern nur von Zeit zu Zeit das auf dem Zinke gleichfalls abgeschiedene Silber, welches den Kontakt mit dem Elektrolyten unterbricht und einen weiteren Übertritt von Zinkjonen in die Lösung verhindert, entfernt wird.

Diese als Kontaktverfahren bezeichneten Vorgänge sind aber auch nur beschränkt anwendbar. Einmal ist die Bildung gleichmässig starker Niederschläge auf den Metallobjekten ausgeschlossen, weil an der Berührungsstelle mit dem Kontaktmetalle infolge der dort auftretenden grösseren Stromdichten eine stärkere Metallabscheidung stattfindet als an den von der Berührungsstelle entfernteren Teilen, sofern man nicht für einen häufigen Wechsel der Berührungsstelle sorgt. In der Praxis ist dies aber oftmals nicht gut ausführbar. Sodann ist die zunehmende Anreicherung des Elektrolyten mit dem gelösten Kontaktmetalle ein Übelstand und bildet die Ursache, dass die Elektrolyte meistens lange vor Erschöpfung ihres Metallgehalts versagen und endlich ist die Metallabscheidung auf dem Kontaktmetalle selbst keine wünschenswerte Erscheinung.

Als Kontaktmetalle werden meistens verwendet Zink, Cadmium und Aluminium; letzteres übertrifft als hochpositives Metall die erstgenannten Metalle hinsichtlich seiner Wirkung in vielen Fällen ganz bedeutend und besitzt den Vorteil, dass es den Elektrolyten keine durch den Strom abscheidbaren Metalle zuführt und dass die auf dem Aluminium abgelagerten Metallmengen durch Salpetersäure weggelöst werden können, ohne das Kontaktmetall wesentlich anzugreifen.

Von Darlay ist neuerdings auch Magnesium als Kontaktmetall empfohlen worden (D. R. P. 127464); einen Vorteil bietet dasselbe aber nicht, einmal des hohen Preises halber, sodann wegen der mangelhaften Resultate in Verbindung mit den Bädern des angeführten Patents.

Die zu Kontaktgalvanisierungen dienenden Elektrolyte müssen ganz bestimmte Eigenschaften besitzen, wenn sie gute Resultate liefern sollen.

Da die durch Kontakt erzeugten Ströme schwach sind, muss der Elektrolyt gut leitend sein, um die Metallabscheidung nicht allzu langsam erfolgen zu lassen, und er muss sodann das Kontaktmetall angreifen, chemisch lösen, da ja nur in solchem Falle ein Strom entstehen kann. Betrachten wir z. B. die Zusammensetzung eines altbekannten Goldbades zur heissen Kontaktvergoldung, welches in 1 Liter Wasser

5 g phosphorsaures Natron, kryst.
3 g Ätzkali
1 g Goldchlorid, neutral
16 g Cyankalium 98%

enthält, so finden wir, dass Cyankalium nur zum sehr geringen Teile zur Umsetzung des Goldchlorids zu Cyangoldkalium verbraucht wird, während der grösste Teil desselben zur Erhöhung der Leitfähigkeit des Elektrolyten dient. Das Ätzkali bewirkt im Vereine mit dem phosphorsauren Natron die Alkalität des Bades, die erforderlich ist, um das Kontaktmetall, möge dieses aus Zink, Cadmium, Aluminium oder Magnesium bestehen, anzugreifen und zu lösen, und dem phosphorsauren Alkali als solchem vindiziert man die Wirkung, dass sich der Metallniederschlag, der nicht nur auf den mit dem Kontaktmetalle in Berührung befindlichen Waren, sondern auch auf dem Kontaktmetalle selbst erfolgt, sich nicht fest mit ihm verbinde, so dass er sich durch Kratzen leicht entfernen lässt.

Zur Erhöhung der Leitfähigkeit dient bei cyankalischen Elektrolyten für Kontaktniederschläge meistens ein mehr oder weniger grosser Cyankaliumüberschuss für sich allein, oder in Verbindung mit Chloriden, z. B. Chlorammonium oder Chlornatrium, und es enthalten fast alle bekannten Bäder diese Salze in wechselnden Mengen. Für Nickel- und Kobaltbäder ist ein Chlorammonium-Zusatz in nicht zu kleiner Menge der geeignetste, der ausserdem den Angriff auf das Kontaktmetall wesentlich unterstützt, in einigen Fällen sogar für sich allein, ohne Mitwirkung von Alkali hierfür dienen kann.

Der Angriff des Kontaktmetalls wird durch genügende Alkalität des Elektrolyten am wirksamsten befördert, meistens in Verbindung mit Chloriden, in einigen selteneren Fällen auch ohne Chloride und, wie wir bereits sahen, hier und da lediglich durch Chloride ohne Mitwirkung von Alkali.

Diese hier dargelegten Wirkungen wird man für die Beurteilung der später anzuführenden Formeln für die Kontaktbäder allenthalben zu Grunde zu legen haben.

Kleine Massenartikel werden meistens in Sieben, welche aus dem Kontaktmetall hergestellt sind, galvanisiert und es ist, wie bereits oben erwähnt, nicht zu vermeiden, dass sich auf dem Kontaktkörper ebenfalls Mengen desjenigen Metalles niederschlagen, mit welchem die Waren im Siebe überzogen werden sollen. Es sind zwar in einigen Patenten Ansprüche formuliert, durch gewisse Zusätze, z. B. pyrosphosphorsaure und phosphorsaure Alkalien, einen Niederschlag auf dem Kontaktmetalle zu verhindern, den Kontaktkörper von Metallniederschlag frei zu halten; diese Angaben sind aber nach unseren Versuchen nicht zutreffend.

Diese unnütze Metallabscheidung ist einer der vielen wunden Punkte, welche den Kontaktverfahren eigen sind; das Bad verarmt dadurch rasch an Metall, erfordert häufige Auffrischung, Regenerierung, die meistens nicht so einfach auszuführen ist und dadurch werden die Kontaktverfahren im Betriebe ziemlich kostspielig. Sodann aber ist zu berücksichtigen, dass, sowie eine Metallabscheidung auf dem Kontaktkörper erfolgt ist, der Niederschlag auf den Waren sich zu bilden aufhört und darin liegt der Grund, dass alle Kontaktniederschläge nur sehr dünn hergestellt werden können und weder gegen atmosphärische Einflüsse Schutz gewähren, noch gegen mechanische Angriffe widerstandsfähig genug sind.

Um den Übelstand der Metallabscheidung am unrechten Orte nach Möglichkeit zu vermeiden, verwenden Dr. G. Langbein & Co. nach einem zum Patente angemeldeten Verfahren Siebe aus Kontaktmetall, welches auf den nicht mit den Waren in Berührung kommenden Aussenseiten gegen den Elektrolyten durch Emaillieren, oder durch Überziehen mit Hartgummi, Celluloid, Stabilit oder ähnlichen, gegen die heisse Lösung widerstandsfähigen Materialien isoliert sind, oder aber sie verwenden Siebe aus Kontaktmetall, auf welches auf der Aussenseite des Siebes dasjenige Metall, welches der Elektrolyt als Niederschlagsmetall gelöst enthält, entweder mechanisch aufgewalzt, aufgeschweist oder elektrolytisch niedergeschlagen ist und erzielen dadurch neben einem Schutze der Aussenseiten des Siebes gegen den Niederschlag in manchen Fällen eine partielle Regenerierung des Bades. Bei gewissen Kombinationen löst sich ein Teil des mit dem Kontaktmetalle verbundenen, oder in anderen Fällen von diesem isoliert angeordneten elektronegativen Metalls oder der Metallegierung auf und ersetzt zum Teil das dem Bade entzogene, auf die Waren niedergeschlagene Metall.

Die weiteren Übelstände der Kontaktverfahren sind das Arbeiten mit fast siedenden Bädern und die dadurch bewirkte Dampfentwickelung, die für die Räume, wie für die Arbeiter nachteilig sind.

Es sind demnach die Kontaktverfahren in den Fällen geeignet, wo es sich lediglich darum handelt, Massenartikeln einen schwachen Überzug eines anderen Metalls zu geben, sie zu färben, wenn Ansprüche an die Solidität des Überzugs nicht gestellt werden.

Vernickelung durch Kontakt und durch Ansieden.

Von Franz Stolba*) ist ein Verfahren zur Kontaktvernickelung beschrieben worden, welches in folgendem besteht.

In einen blanken kupfernen Kessel bringt man eine konzentrierte Chlorzinklösung nebst dem gleichen bis doppelten Volum Flusswasser, erhitzt zum Kochen und setzt tropfenweise soviel reine Salzsäure zu, bis der durch Verdünnen der Chlorzinklösung mit Wasser entstandene Niederschlag verschwunden ist, worauf man eine Messerspitze Zinkpulver hinzubringt; dieser Zusatz bewirkt im

*) F. Stolba, Sitzungsberichte der k. böhm. Gesellschaft der Wissenschaften v. 14. Juli 1876.

Verlauf weniger Minuten, dass das Kupfer des Kessels, soweit es mit der Lösung in Berührung ist, sich verzinkt. Man bringt nun so viel Nickelsalz, am besten schwefelsaures Nickeloxydul, in den Kessel, dass die Flüssigkeit deutlich grün gefärbt erscheint, legt die zu vernickelnden Gegenstände und mit diesen kleine Zinkblechschnitzel oder Zinkdrahtstücke derart ein, dass recht viele Berührungspunkte geboten werden, und setzt das Kochen weiter fort. Bei richtigem Verlauf des Prozesses sollen die Gegenstände sich nach 15 Minuten überall vernickelt zeigen; ist dies nicht der Fall, so muss man das Kochen fortsetzen, eventuell neue Zinkstückchen, oder wenn die Lösung nicht grün genug erscheint, neues Nickelsalz zusetzen.

Damit der Prozess gelinge, sind verschiedene Bedingungen zu erfüllen. Die Metallgegenstände müssen ganz sauber entfettet sein, andernfalls setzt sich an den fettigen Stellen kein Nickel an. Die Lösung darf beim Kochen weder durch Ausscheidung von basischem Zinksalze trübe noch durch freie Salzsäure sauer werden, sonst wird die Vernickelung matt und schwärzlich; es muss daher eine eintretende Trübung sofort durch tropfenweisen Zusatz von Salzsäure, eine zu grosse Acidität durch vorsichtigen Zusatz einer Lösung von kohlensaurem Natron beseitigt werden. Die auf diese Weise vernickelten Gegenstände müssen gut mit Wasser gewaschen, getrocknet und mit Schlämmkreide geputzt werden,

Da bei diesem Verfahren an den Stellen, wo das zu vernickelnde Metall mit dem Zink in Berührung kommt, leicht Flecken entstehen, besonders wenn polierte Eisen- und Stahlgegenstände vernickelt werden sollen, so liess Stolba bei weiteren Versuchen das Zink weg; aus dem Kontaktverfahren wurde also ein Ansiedeverfahren.

Man bringt zu einer 10%igen Auflösung von reinem Chlorzink so viel schwefelsaures Nickeloxydul, dass die Lösung stark grün gefärbt wird und erhitzt, am besten in einem Porzellangefässe, zum Kochen; sodann trägt man, unbekümmert um die sich einstellende Trübung durch Ausscheidung von basischem Zinksalz, die vollkommen entfetteten Gegenstände derart ein, dass sie sich möglichst wenig berühren und erhält unter Ersatz des verdampfenden Wassers 30—60 Minuten im Kochen. Die Nachbehandlung ist die gleiche, wie beim Kontaktverfahren angegeben; die Nickelschicht fällt natürlich nur sehr dünn aus.

Stahlobjekte, besonders aus gehärtetem Stahl, widerstehen dem Vernickeln durch Ansieden und zeigen sich selbst nach mehrstündigem

Kochen noch nicht vernickelt. Verwendet man aber statt der 10%igen Chlorzinklösung eine konzentrierte Lösung von Chlorzink, so soll die Vernickelung in einer halben Stunde erfolgt sein.*)

Wir sind nicht in der Lage, dem Vernickler die Stolbaschen Verfahren empfehlen zu können; es ist uns wohl gelungen, auf Messingartikeln eine dünne Nickelschicht von heller Farbe zu erhalten, aber bei Eisenwaren trat immer eine dunkle und meistens fleckige Vernickelung derselben ein. Für den Amateur wollen wir daher das Verfahren als brauchbar gelten lassen, für den professionsmässigen Vernickler sind aber die Resultate nicht sicher genug. Ausserdem ist es erforderlich, die nach diesem Verfahren angesottenen Eisen- und Stahlwaren mehrere Stunden in Kalkwasser zu legen, um die Chlorzinklauge zu entfernen und ihrer späteren rosterzeugenden Wirkung vorzubeugen, die Vernickelung ist so dünn, dass sie dem Putzen mit kräftigem Druck nicht widersteht, und was die Billigkeit des Verfahrens anbelangt, so glauben wir, dass diese illusorisch ist, insofern die Lösung infolge Aufnahme von Kupfer, Eisen u. s. w. von den zu vernickelnden Metallen bald unbrauchbar wird.

Wir ziehen vor, wenn kleine Gegenstände durchaus nicht mit Strom vernickelt werden sollen, sie nach einem der folgenden Verfahren zu überziehen.

Kocht man eine neutrale Lösung von 100 g schwefelsaurem Nickeloxydul und 250 g Chloramonium (Salmiaksalz) in 1 l Wasser mit reinen fettfreien Eisendrehspänen und bringt Gegenstände aus Messing oder Kupfer hinzu, so überziehen sich diese mit einer dünnen Nickelschicht, welche ein leichtes Polieren ganz gut verträgt.

Vorteilhafter ist es, statt der Eisenspäne die zu vernickelnden Gegenstände mit einem Stück Zinkblech von nicht zu kleiner Oberfläche in Berührung zu bringen oder sie in einem Aluminiumsiebe zu vernickeln. Je heisser die Lösung ist, desto rascher erfolgt der Nickelüberzug und wenn man das Bad leicht mit Ammoniak alkalisch macht, vernickeln sich auch Gegenstände aus Eisen im Aluminiumsiebe ganz gut.

Basse & Selve**) verwenden zur Kontaktvernickelung (und zur Verkupferung, Versilberung) statt des Zinkkontaktes einen Aluminiumkontakt. Nach der Patentschrift vernickeln sich Gegen-

*) F. Stolba, Sitzungsberichte der k. böhm. Gesellschaft der Wissenschaften von 1879.

**) D. R. P. 84293 (erloschen).

stände, die in einem Zinksiebe in eine kochende Lösung von 20 T. schwefelsaurem Nickeloxydulammon, 40 T. Chlorammonium und 60 T. Wasser, die nach Zusatz von etwas überschüssigem Ammoniak und Filtrieren mit Zitronensäure schwach sauer gemacht ist, grau bis schwarz und zeigen keinen Metallglanz. Ersetzt man aber das Zinksieb durch ein solches aus Aluminium, so erhält man eine glänzende, fester haftende Vernickelung in ca. 2 Minuten.

Noch bessere Resultate werden erhalten, wenn das Bad durch Ammoniak oder kohlensaures Ammoniak etwas alkalisch gehalten wird, statt schwach sauer, wie Basse und Selve angeben.

Eine Kontaktvernickelung (und -Verkobaltung) durch Aluminium- oder Magnesiumkontakt hat A. Darlay in Frankreich, Grünbaum*) die Darlaysche Erfindung in Deutschland patentieren lassen. Der Gegenstand der Erfindung ist aber nicht der Aluminiumkontakt, der nach Obigem längst bekannt war, auch nicht die besondere Art der Bäder, deren Zusammensetzung sich an durchaus bekannte Kontaktbäder anlehnt, sondern die Verwendung des Aluminium-, bez. Magnesiumkontakts in Verbindung mit Bädern genau definierter Zusammensetzung.

Diese patentierten Kontaktbäder erfüllen auch weiter nichts, als die allgemeinen Bedingungen, die wir auf Seite 437 u. ff. eingehend skizziert haben und die auch die meisten der längst bekannten Bäder der Kontaktgalvanisierung erfüllen, wie wir auf S. 437 an dem Kontaktgoldbade gezeigt haben. Das Patent Darlays ist demnach ein Kombinationspatent, dessen Existenzberechtigung im Hinblicke auf das erloschene Patent von Basse und Selve und darauf, dass Bäder von der Zusammensetzung der Darlayschen Elektrolyte längst bekannt und für Kontaktgalvanisierung angewandt worden sind, uns recht zweifelhaft erscheint.

Diese Darlayschen Bäder werden von der Elektrometallurgie G. m. b. H. unter dem Namen „Autovoltbäder" in den Handel gebracht und es mag in Beantwortung vielfacher, an den Verfasser gerichteter Anfragen gleich an dieser Stelle darauf hingewiesen sein, dass sich mit diesen Autovoltbädern keine stärkeren Niederschläge herstellen lassen, als sie eben mit Kontaktverfahren aus dem Seite 435 angeführtem Grunde zu erzielen sind, und dass die sogen. Autovoltverfahren dieselben Übelstände, wie alle Kontaktverfahren, zeigen (Seite 439).

*) D. R. P. 127464.

Darlay gibt in der Patentschrift folgende Zusammensetzung des heiss zu verwendenden Elektrolyts auf 1 Liter umgerechnet und abgerundet an:

Wasser	**1 l**
Nickelchlorür	**13,5 g**
Natriumphosphat	**235 g**
Chlorammonium	**20 g**
Natriumcarbonat	**8,5 g**
Ammoniumcarbonat	**8,5 g.**

Das Natriumphosphat soll die Erzeugung einer blanken Angriffsfläche des Kontaktmetalls, Natrium- und Ammoniumkarbonat die alkalische Reaktion und somit durch Lösen des Aluminiums die Stromerzeugung bewirken, während das Chlorammonium die gute Leitfähigkeit erzeugt; hinsichtlich der Wirkung der pyrophosphorsauren Alkalien sei auf Seite 438 verwiesen.

Der Erfinder behauptet, dass obige Verhältnisse in ziemlich engen Grenzen eingehalten werden müssen. Man kann aber z. B. ruhig die Mengen des Natriumphosphats und eines der übrigen Chemikalien, mit Ausnahme des Nickelchlorürs, um 50% erhöhen, und erhält dann eher noch bessere Resultate, als mit der Darlayschen Formel.

Der Chemismus des Darlayschen Elektrolyten ist jedenfalls der, dass sich zwischen dem Nickelchlorür und dem Natriumphosphat unter Bildung von Natriumchlorid und Nickelphosphat, welches im Überschusse des Natriumphosphats löslich ist und auch durch die Alkalikarbonate nicht gefällt wird, eine Umsetzung vollzieht.

Es muss sich demnach unser auf Seite 239 Formel IX für Vernickelung mit äusserer Stromquelle angegebenes Bad zur Kontaktvernickelung mit Aluminium eignen, wenn man die Menge des Natriumphosphats wesentlich erhöht, die Leitungsfähigkeit durch Zugabe von Chlorammonium vergrössert und die Lösung des Aluminiums durch Hinzufügen von Ätzkali, Ätznatron, oder besser von kohlensauren Alkalien befördert.

Verkobaltung durch Kontakt und Ansieden.

Die Kontaktverkobaltung vollzieht sich leicht, wenn man sich des folgenden Bades bedient:

Schwefelsaures Kobaltoxyd, kryst.	**10 g**
Chlorammonium, crist.	**20 g**
Wasser	**1 l.**

Das Bad ist auf 50—60° C. zu erwärmen und die gut entfetteten und dekapierten Waren aus Kupfer oder Kupferlegierungen sind in Berührung mit einer nicht zu kleinen blanken Zinkfläche in das Bad einzutauchen; für kleine Artikel bedient man sich eines Siebes aus Zinkblech. Nach 4—5 Minuten ist der Überzug stark genug, um ein kräftiges Putzen zu vertragen.

Merkwürdigerweise erzielt man in diesem Bade mit Aluminiumkontakt keine befriedigenden Resultate, und es scheint sich hiernach das Aluminium in Kobaltlösungen anders zu verhalten, als in Nickellösungen. Das über Darlays Kontaktverfahren für Vernickelung angeführte gilt auch für Verkobaltung.

Betreffs Verkobaltung von Massenartikeln sei auch auf das Verfahren von Warren S. 300 verwiesen.

Verkupferung durch Kontakt und durch Eintauchen.

Nach Lüdersdorff dient hierzu eine Auflösung von weinsaurem Kupferoxyd in neutralem weinsauren Kali. Wir haben die Vorschrift etwas modifiziert und die nachstehende Zusammensetzung geeignet gefunden. Man erwärmt 10 l Wasser auf 60° C., fügt 1 kg kalkfreien pulverisierten Weinstein (Cremor tartari) und 300 g kohlensaures Kupferoxyd zu, erhält die Flüssigkeit auf der angegebenen Temperatur, bis die von der Zersetzung des kohlensauren Kupfersalzes herrührende Gasentwickelung aufhört und fügt so lange in kleinen Anteilen und unter beständigem Umrühren reine Schlämmkreide zu, bis auf weiteren Zusatz derselben sich kein Aufbrausen mehr bemerkbar macht. Von dem ausgeschiedenen weinsauren Kalk filtriert man die Flüssigkeit ab, wäscht den Niederschlag aus, sodass das Filtrat inkl. Waschwasser 10—12 l misst, löst 50 g Ätznatron und 30 g Cyankalium 99% darin auf.

Mit Zinkkontakt arbeitet das Bad etwas langsam, schneller mit Aluminiumkontakt, Zink verkupfert sich in diesem Bade durch einfaches Eintauchen.

Das von Weill vorgeschlagene Kontaktverkupferungsbad ist auf Seite 309, in der Formel XII aufgeführt. Das Bad ist auf 85—90° C. zu erhitzen und liefert mit Zinkkontakt auf kleinen Eisenteilen einen leidlich guten Niederschlag; mit Aluminiumkontakt lassen sich Eisenschrauben, sowie alle eisernen Massenartikel rasch und schön verkupfern.

Nach Bacco bereitet man ein Kupferbad, in welchem sich Zink durch Eintauchen, Eisen und andere Metalle durch Zinkkontakt verkupfern lassen, indem man zu einer gesättigten Lösung von Kupfervitriol so lange eine Lösung von Cyankalium zusetzt, bis sich der entstandene Niederschlag von Kupfercyanid eben wieder gelöst hat. Hierauf fügt man $^1/_8$—$^1/_6$ des Volumens Ammoniakflüssigkeit zu und verdünnt mit Wasser bis zu 7° Bé.

Das Bad ist bis auf 90° C. zu erwärmen. In dem Masse, in dem sich Zink löst, geht das Kupferbad allmählich in ein Messingbad über.

Jedes stark alkalische Cyankupferbad kann zur Verkupferung mit Kontakt dienen, wenn nur wenig freies Cyankalium im Bade anwesend ist und das Bad auf 90° C. erhitzt wird.

Bei Benützung von Zink als Kontaktmetall zeigt sich der Übelstand, dass sich das Kupfer ziemlich festhaftend auf dem Zink niederschlägt und dasselbe durch Abbeizen in Salpetersäure entfernt werden muss. Es muss ferner bei Verwendung von Kontaktkörpern aus Zink der Gehalt an freiem Alkali bedeutend grösser sein, als bei Benützung von Aluminiumkontakten, und es geht im ersten Falle bald so viel Zink in Lösung, dass nach kurzer Zeit keine Kupfer-, sondern Messingniederschläge mit je nach der Temperatur wechselnden Farbentönen erhalten werden.

Nach Darlays Patent soll ebenfalls ein auf 85—90° C. erwärmtes alkalisches Cyankupferbad Anwendung finden, und zwar besteht der Elektrolyt aus:

Wasser	**1 l**
Kupfersulfat	**10 g**
Cyankalium	**12 g**
Ätznatron	**15 g.**

Wenn in solchen Formeln der Cyankaliumgehalt ohne nähere Angabe des Prozentgehalts angegeben wird, so müsste darunter eigentlich Cyankalium vom Höchstgehalte mit 98—99° verstanden werden; nach den beim Baccoschen Bade gemachten Erfahrungen dürfte aber bei Verwendung eines 98%igen Cyankalium der Überschuss ein zu grosser sein, und es ist zu vermuten, dass Darlays Formel sich auf 60%iges Cyankalium bezieht.

Auch hier stimmen die Angaben der Patentanmeldung mit den Tatsachen nicht überein. Es soll z. B. der angegebene Cyankaliumgehalt „genau eingehalten werden“, um einen Kupferniederschlag auf dem Kontaktkörper, einem Siebe aus Aluminium, zu verhindern.

Gleichgiltig, ob man 60%iges Cyankalium oder höherprozentiges verwendet, es bildet sich stets ein starker Kupferniederschlag auf dem Aluminium*) und die Erzeugung des Kupferniederschlages auf den Waren ist durchaus nicht an die genaue Einhaltung des angegebenen Cyankaliumgehaltes gebunden.

Der Chemismus der Darlayschen Formel ist also der, dass sich Kupfersulfat und Cyankalium zu Cyankupferkalium umsetzen. Benutzt man Cyankalium von 60%, so ist fast kein freies Cyankalium im Bade mehr enthalten, benutzt man dagegen Cyankalium von 98%, so bleibt freies Cyankalium im Elektrolyten anwesend. Sollte nun der „genau bestimmte Cyankaliumgehalt" in der obigen Formel von Darlay sich auf 60%iges Cyankalium beziehen, so kommt man auf die Vorschrift von Bacco, der eben nur soviel Cyankalium zur Kupfersulfatlösung zusetzen lässt, dass sich das ausgeschiedene Kupfercyanürcyanid wieder löst, unter Vermeidung eines Gehalts an freiem Cyankali. Die Alkalität bewirkt Bacco durch Ammoniak, Darlay durch Ätznatron, und es ist hieraus ersichtlich, dass die Darlaysche Formel sich gänzlich an die Vorschrift von Bacco anlehnt, der Ersatz des Ammoniaks durch Ätznatron aber nach unserer und anderer Fachgenossen Ansicht unmöglich die Patentwürdigkeit bedingen kann.

Jedenfalls geht aus dieser Darlegung hervor, dass das Baccosche Bad unter Verwendung von Aluminiumkontakt nach dem erloschenen Patente von Basse und Selve zur Kontaktverkupferung benutzt werden kann, ohne mit dem Patente Darlay zu kollidieren.

Welchen Wert die Angabe hat, dass ein genau bestimmter Cyankaliumgehalt erforderlich sei, mag auch die Überlegung charakterisieren, dass der Cyankaliumgehalt mit fortschreitender Verkupferung zunehmen muss. Aus dem Cyankupferkalium wird Kupfer abgeschieden, und das sich dabei bildende Cyankalium muss im Bade anwachsen.

Es müsste demnach, wenn nach den Angaben der Patentschrift ein genau bestimmter, also eng begrenzter Cyankaliumgehalt zum Gelingen erforderlich wäre, der sich bildende Überschuss durch Zugabe von Kupfercyanürcyanid oder Kupfervitriollösung immer nach einigen wenigen Operationen beseitigt werden; diese von Darlay als Regenerierung bezeichneten Manipulationen eröffnen keine guten Aussichten für einen ununterbrochenen Dauerbetrieb. —

*) Nach den von Friessner auf Veranlassung des Verfassers ausgeführten Versuchen schlugen sich ca. 90% des im Bade enthaltenen Metalles auf dem Kontaktkörper und nur 10% auf den Waren nieder!

Hier möge auch die empfohlene Pinselverkupferung für Eisen und Stahl Erwähnung finden; das Verfahren ist hinsichtlich seiner Ausführung neu, nur bezweifeln wir, dass dessen Anwendung praktische Vorteile bietet, ausser bei sehr grossen Gegenständen, die nur mit grossen Schwierigkeiten auf andere Weise mit Kupfer überzogen werden können. Der Kupferüberzug kann aber auch naturgemäss nur sehr dünn ausfallen und daher dem Grundmetalle wenig Schutz gegen atmosphärische Einflüsse bieten.

Bei Anwendung dieses Verfahrens hat man sich zunächst zwei entsprechend grosse Gefässe zu halten, jedes mit einem Pinsel, welcher bei nicht zu grossen Gegenständen zweckmässig so breit zu nehmen ist, dass man mit nur einmaligem Überziehen die ganze Fläche des Arbeitsstückes trifft. In dem ersten Gefässe hält man sich eine Lösung von kaustischem Natron, welche stark gesättigt sein kann; in dem zweiten Gefäss eine ebenfalls stark gesättigte Lösung von schwefelsaurem Kupfer, wozu man nur die beste, reinste Sorte nehmen darf.

Zur Ausführung der Verkupferung nimmt man einen Pinsel voll von der ersten Lösung und überzieht damit den vorher wohlgereinigten Gegenstand recht gleichmässig. Sodann nimmt man einen Pinsel voll von der Kupferlösung und überzieht ebenfalls recht gleichmässig. Dadurch setzt sich sofort eine Kupferhaut auf dem Gegenstand fest an. Man hat dabei hauptsächlich darauf zu achten, dass der Pinsel nicht zu voll genommen wird, und dass man die einmal getroffenen Stellen nicht nochmals trifft, da sonst die Kupferschicht nicht so gut hält.

Zur Ausführung dieser Verkupferung gehört etwas Übung, doch lässt sich diese bald aneignen, sodass man auch grössere Gegenstände in dieser Weise behandeln kann.

Manche Stahl- und Eisenwaren, z. B. Drähte, Federn, sollen mit einem hauchdünnen Kupferüberzug versehen werden, um ihnen ein gefälligeres Aussehen zu erteilen, ohne dass irgendwelche Ansprüche an die Solidität der Verkupferung gemacht werden.

Man kann sich hierzu einer Kupferbeize aus 10 l Wasser, 50 g Kupfervitriol und 50 g reiner konzentrierter Schwefelsäure bedienen, in welche die fett- und oxydfreien Eisen- und Stahlartikel einen Augenblick unter Hin- und Herbewegen eingetaucht und sogleich mit viel Wasser abgespült und getrocknet werden. Taucht man zu lange ein, so scheidet sich Kupfer pulverig ab und haftet nicht.

Schreibfedern aus Stahl, Nadeln, Hefte, Ösen aus Eisen oder Stahl kann man auf die Weise verkupfern, dass man diese Kupferbeize mit dem doppelten Quantum Wasser verdünnt, mit dieser Lösung Sägespäne befeuchtet und diese mit den Artikeln zusammen in einer hölzernen Scheuertrommel rotieren lässt.

Vermessingung durch Kontakt.

Es sind von einigen älteren Autoren Vorschriften für Bäder zur Kontaktvermessingung gegeben worden, die aber keine recht brauchbaren Niederschläge liefern.

Darlay, bez. Elektrometallurgie G. m. b. H.*) liess sich folgendes, als Autovolt-Messingbad in den Handel gebrachtes Bad patentieren, welches dünne Messingniederschläge von angenehmer Farbe und gutem Glanze liefert:

Wasser	**1 l**
Kupfersulfat	**4 g**
Zinksulfat	**10 g**
Cyankalium	**12,5 g**
Ätznatron	**15 g.**

Bei Prüfung dieser Vorschrift wurde die Erfahrung gemacht, dass das Bad bei Verwendung von 98%igem Cyankalium keinen Niederschlag lieferte, wohl aber dann, wenn 60%ige Ware genommen wurde. Im übrigen gelten die beim Autovolt-Kupferbad und in der Fussnote Seite 445 gemachten Bemerkungen auch für das Messingbad.

Wie in der Einleitung zu diesem Abschnitte schon erwähnt, sind die durch Kontakt erzeugten Niederschläge nicht stark herzustellen, da sich die Kontaktmetalle bald mit Niederschlag bedecken und der Prozess dann zum Stillstande kommt. Das Aluminium lässt allerdings das niedergeschlagene Metall in zusammenhängenden Blättchen leicht fahren, was durch die starke Wasserstoffentwickelung begünstigt wird; es zeigt sich aber dabei auch, welche grossen Mengen Metall auf das Aluminium niedergeschlagen werden, und dass infolgedessen diese Kontaktgalvanisierungen mit einer Vergeudung von Metallsalzen verbunden sind, die welche Herstellungskosten nicht unerheblich verteuern, (siehe auch die Fussnote S. 446). Zum Abbeizen des Niederschlags auf dem Aluminiumkörper sind Salpetersäure-Schwefel-

*) D. R. P. 128319.

säuregemische zu verwenden, so dass ausser dem Verluste des Metalls auch noch ein ziemlicher Säurekonsum ungünstig für dieses Kontaktverfahren spricht.

Die durch Kontakt in den vorgenannten Bädern vermessingten Eisenwaren sehen zwar ganz hübsch aus, fangen aber naturgemäss bald zu rosten an und können deshalb nicht als Ersatz der mit äusserer Stromquelle stark vermessingten Artikel dienen.

Versilberung durch Kontakt, Eintauchen und Anreiben.

Zur Kontaktversilberung von Gegenständen aus Kupfer oder Messing kann folgendes Bad Verwendung finden:

Wasser	**1 l**
Salpetersaures Silberoxyd, crist.	**15 g**
Cyankalium 60%	**40 g.**

Das Bad ist etwas zu erwärmen, damit der Niederschlag nicht zu langsam erfolge. Als Kontaktmetall eignet sich Zink gut, man hat aber für öfteren Wechsel der Berührungsstellen zu sorgen, um Fleckenbildung zu vermeiden.

Sollen Gegenstände aus Eisen versilbert werden, so empfiehlt sich zu obigem auf 80—90° erwärmten Bade ein Zusatz von ca. 8—10 g Ätzkali und die Anwendung eines Aluminiumkontaktes, für kleinere Massenartikel eines Siebes aus Aluminium. Vorteilhafter ist es in allen Fällen, die Eisenteile vorher zu verkupfern oder zu vermessingen.

Nach dem D. R. Patente 128318 (Darlay) dienen folgende Bäder zur Kontaktversilberung mit Aluminium:

Wasser	**1 l**
Silbernitrat	**20 g**
Cyankalium	**10 g**
Ätzkali	**4 g.**

Die Angabe des Prozentgehaltes für Cyankalium fehlt; auch ist der Cyankaliumgehalt im Verhältnisse zum Silbernitrat zu niedrig und lässt einen Druckfehler vermuten. Jedenfalls soll es in der für 25 l Silberbad angegebenen Formel statt 0,5 kg Silbernitrat 0,05 kg heissen, also auf ein Liter umgerechnet 2 g Silbernitrat statt 20 g.

Zur Versilberung von Eisen und Stahl im heissen Bade:

Wasser	**1 l**
Silbernitrat	**1,25 g**
Cyankalium	**12,5 g**
Natriumphosphat	**25 g.**

Das Natriumphosphat soll hier nicht die Verhütung einer festhaftenden Metallablagerung auf dem Kontaktmetalle bezwecken, sondern dies soll durch den Überschuss an Cyankalium erreicht werden; nach unseren Versuchen schlug sich aber auf dem Kontaktkörper mehr Silber nieder, als auf den Waren.

Zur Sudversilberung, d. h. durch Eintauchen der verkupferten oder vermessingten Waren, sofern sie nicht aus Kupfer, Messing oder einer anderen Kupferlegierung bestehen, eignet sich eine Lösung von

Wasser	**1 l**
Salpetersaurem Silberoxyd	**10 g**
Cyankalium 98%	**35 g.**

Zur Bereitung dieses Silbersudes löst man das Silbersalz in einem halben Liter Wasser und vermischt beide Lösungen unter Umrühren, wobei sich das zuerst ausscheidende Cyansilber sehr rasch löst. Der Silbersud ist auf ungefähr 80—90° C. in einer Porzellanschale oder in einem emaillierten eisernen Gefässe zu erwärmen, und man taucht die gut entfetteten und dekapierten Gegenstände ein, bis sie gleichmässig versilbert sind. Ein vorheriges Verquicken ist nicht erforderlich. Der Niederschlag ist glänzend, wenn man nur ganz kurze Zeit eintaucht und wird bei längerem Verweilen matt, er ist im ersten Falle hauchdünn, im zweiten etwas stärker, ohne jedoch auf Solidität Anspruch machen zu können, und es nimmt die Stärke des Niederschlages durch längere Einwirkung auch nicht mehr zu; es löst sich so viel Metall auf, als Silber niedergeschlagen wird und der Silberniederschlag verhindert eine weitere lösende Wirkung auf das Grundmetall (siehe auch S. 435).

Allmählich arbeitet der Silbersud träger und versilbert schliesslich gar nicht mehr; man kann dann versuchen, ob durch Zusatz von 5—10 g Cyankalium per Liter Sud die Wirkung wieder hergestellt wird, wenn nicht, ist der Silbergehalt fast erschöpft und man dampft dann den Sud zur Trockne und gibt den Rückstand zu den Silberabfällen. Ein öfteres Auffrischen des Sudes mit Silbersalz können wir nicht empfehlen, da in einem neuen Sudbade die Versilberung immer am weissesten ausfällt. Dieser Sud versilbert auch kalt, wenn man den Cyankaliumgehalt auf 50 g per Liter erhöht.

Nach Roseleur ist zur Eintauchversilberung eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in schwefligsaurem Natron (von Roseleur fälschlich als doppeltschwefligsaures Natron bezeichnet) gut geeignet, die man dadurch herstellt, dass man in eine mässig konzentrierte Lösung von schwefligsaurem Natron unter Umrühren so lange von einer Silbersalzlösung giesst, als sich der entstehende Niederschlag von schwefligsaurem Silber leicht löst. Sobald die Lösung des Niederschlags langsam und schwierig erfolgt, hört man mit dem Zusetzen von Silberlösung auf. Dieser Sud kann kalt oder warm angewendet werden und man gibt neue Silberlösung zu, wenn der Sud anfängt, in seiner Wirkung nachzulassen; zeigt aber hierbei der Sud kein Auflösungsvermögen für das sich bildende schwefligsaure Silberoxyd, so muss man eine konzentrierte Lösung von schwefligsaurem Natron zufügen.

Zur Darstellung der Lösung des schwefligsauren Natrons gibt Roseleur folgende Vorschrift. In eine Glasflasche oder Becherglas gibt man 5 l Wasser und 4 kg kryst. Soda, nachdem man einige Centimeter hoch Quecksilber eingegossen hatte, um ein Verstopfen des Glasrohres, durch welches die schweflige Säure eingeleitet wird, durch Krystalle zu verhindern. Die schweflige Säure wird durch Erhitzen von Kupferdrehspänen mit konzentrierter Schwefelsäure entwickelt, das Gas in einer mit Wasser einige Centimeter hoch gefüllten Woulffschen Flasche gewaschen und in die die Sodalösung enthaltende Flasche eingeleitet, wie es Fig. 123 veranschaulicht. In dem Masse, in welchem schweflige Säure eingeleitet wird, entweicht Kohlensäure, es bildet sich schwefligsaures Natron und doppeltkohlensaures Natron, welches letztere beim fortgesetzten Einleiten von schwefliger Säure ebenfalls in schwefligsaures Natron umgewandelt wird. Man unterbricht die Zuführung der schwefligen Säure, wenn die Lösung blaues Lackmuspapier schwach rötet und überlässt den Inhalt der Flasche einer 24stündigen Ruhe; nach dieser Zeit giesst man die klare und farblose Lösung von den am Boden ausgeschiedenen Krystallen ab und verwendet nur die Lösung zur Darstellung des Silbersudes. Sie ist öfters kräftig umzurühren, um die Kohlensäure zum Entweichen zu bringen und muss nachdem nochmals mit Lackmuspapier geprüft werden. Wird blaues Papier stark gerötet, so setzt man allmählich so lange von einer Sodalösung zu, bis nur eine schwache Rötung des blauen Lackmuspapieres eintritt; bläut dagegen die Lösung rotes Lackmuspapier, so muss schweflige Säure bis zum Auftreten einer schwach sauren Reaktion

zugeführt werden. Die zur Bereitung des Silbersudes dienende Sulfitlösung soll 22—26° Bé. zeigen.

Wie ersichtlich, ist diese Darstellung der Sulfitlösung etwas umständlich und empfehlen wir daher folgendermassen zu verfahren. Man stellt sich durch Auflösen von käuflichem neutralem schwefligsaurem Natron eine gesättigte Lösung dieses Salzes her, welche alkalisch reagieren wird, besonders wenn das Salz etwas kohlensaures Natron enthält. Zu dieser Lösung gibt man unter Umrühren von einer bei 50° C. gesättigten Lösung von doppeltschwefligsaurem

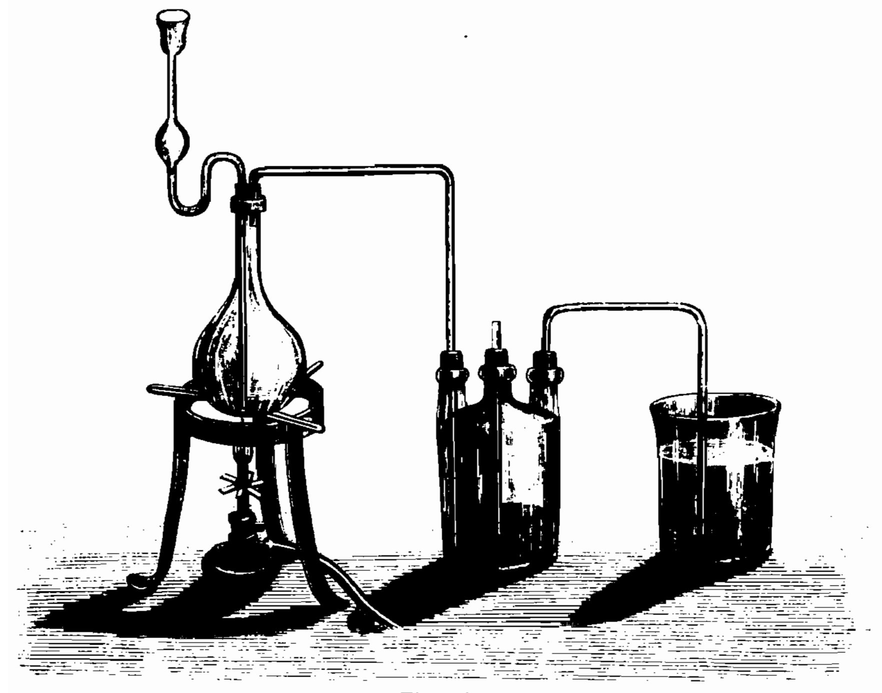


Fig. 123.

Natron so lange zu, bis schwache Rötung des eingetauchten Lackmuspapieres eintritt und auch nach öfterem Umrühren blaues Papier schwach gerötet wird. Zu dieser Sulfitlösung gibt man nun von einer konzentrierten Lösung von salpetersaurem Silber, bis die sich ausscheidenden Flocken von schwefligsaurem Silber nur noch träge wieder in Lösung gehen.

Das nach der einen oder anderen Methode dargestellte Tauchbad arbeitet gut und hat den Vorteil, dass es eine schöne Glanzversilberung erzeugt, wie sie für manche billige Artikel wünschens-

wert ist. Lässt man die Waren längere Zeit in diesem Bade, so geht der glänzende Silberüberzug durch Verstärkung in Matt über; zur Erzielung der Glanzversilberung empfiehlt es sich, das Bad nur kalt zu gebrauchen. Es muss möglichst gegen die Einwirkung des Lichtes geschützt werden, da hierdurch allmählich eine Zersetzung stattfindet.

Nach Dr. Ebermayer*) stellt man einen Silbersud zur Glanzversilberung folgendermassen her: 32 g salpetersaures Silberoxyd werden in Wasser gelöst, die Lösung mit Ätzkali gefällt; das niedergeschlagene und gut ausgewaschene Silberoxyd wird in 1 l Wasser, welches 100 g Cyankalium 80% enthält, gelöst und hierauf noch mit 1 l Wasser verdünnt. Zum Versilbern soll der Sud zum Kochen erhitzt und kann das entzogene Silber durch Zugabe von feuchtem Silberoxyd ersetzt werden, so lange als noch vollkommene Lösung erfolgt; löst sich aber das Silberoxyd nicht mehr vollkommen auf, so muss Cyankalium zugesetzt werden. Wenn die Versilberung nicht mehr schön und rein weiss wird, ist der Sud unbrauchbar geworden, er wird dann abgedampft und zu den Silberrückständen gegeben.

Mit einem nach der Vorschrift von Dr. Ebermayer bereiteten Silbersude haben wir nie gute Resultate erhalten, wohl aber dann, wenn der Sud mit 3—4 l Wasser verdünnt und ohne Erwärmung gearbeitet wurde; er lieferte dann eine sehr hübsche Glanzversilberung.

Weisssieden. Das unter dem Namen Weisssieden bekannte Verfahren, kleine Artikel, wie Haken, Ösen, Nadeln im Silberweisssude hauchdünn mit Silber zu überziehen oder besser zu färben, unterscheidet sich von den vorgenannten Eintauchverfahren, die die Versilberung in wenigen Sekunden bewirken, dadurch, dass es ein längeres Sieden erfordert. Das Verfahren ist folgendes: Man bereitet einen Teig aus

Salpetersaurem Silberoxyd als Chlorsilber gefällt	25 g
Cremor Tartari (Weinsteinpulver)	1250 g
Kochsalz	1250 g

indem man die Silbersalzlösung mit Salzsäure fällt, das Chlorsilber auswäscht und mit den angegebenen Mengen Weinsteinpulver, Kochsalz und Wasser zu einem Brei mischt, den man in einem dunklen Glase zur Vermeidung der Zersetzung des Chlorsilbers

*) Chemiker-Zeitung 1878, Nr. 23.

durch das Licht aufbewahren muss. Sollen kleine Artikel aus Kupfer oder Messing, die vorher zu entfetten und durch Gelbbrennen zu dekapieren sind, weiss gesotten werden, so erhitzt man in einem emaillierten Kesselchen von 3—5 l Inhalt Regenwasser zum Sieden, gibt 2—3 gehäufte Esslöffel voll Teig hinzu, der sich ziemlich auflöst, und bringt nun das die Metallobjekte enthaltende Steinzeugsieb in den Weisssud, wobei man die Objekte mit einem Glas- oder Holzstabe fleissig umrührt. Ehe man eine neue Menge Waren in den Sud bringt, muss der Silberteigzusatz erneuert werden; nimmt das Weisssudbad schliesslich eine grünliche, vom aufgelösten Kupfer herrührende Farbe an, so ist es unbrauchbar geworden, es wird abgedampft und zu den Silberrückständen gegeben.

Bei der Anreibe- (oder Pasten-) Versilberung wird ein silberhaltiger Teig von einer der folgenden Zusammensetzungen mittels des Fingers, eines weichen Leders oder Läppchens auf die entfettete Metallfläche (Kupfer, Messing oder andere Kupferlegierungen) so lange angerieben, bis sie sich überall versilbert zeigt. Man kann auch den Teig in einem Mörser mit etwas Wasser zu einem dünnflüssigen gleichförmigen Brei verreiben, der sich mittels Pinsels auf das Metall, welches versilbert werden soll, auftragen lässt, und erwärmt dann das Metall, worauf es sich nach dem Abwaschen versilbert zeigen wird. Dieses Verfahren, mit dem Pinsel den Brei aufzutragen, verwendet man meistens nur, um auf hauchdünn durch den Goldsud vergoldeten Artikeln gewisse Stellen mit Silber zu dekorieren, bei nicht vergoldeten Metallen empfiehlt sich das vorher erwähnte Anreiben des steifen Teiges. Solche Mischungen zu Silberpasten sind folgende:

Silber als Chlorsilber, frisch gefällt*)	**10 g**
Kochsalz	**10 g**
Potasche	**20 g**
Schlämmkreide	**15 g**
Wasser bis zur Konsistenz eines Teiges,	

oder:

Silber als Chlorsilber, frisch gefällt*)	**10 g**
Cyankalium	**30 g**
Wasser bis zur erfolgten klaren Lösung,	
Schlämmkreide bis zur Konsistenz eines Teiges.	

*) Aus 16 g salpetersaurem Silberoxyd (Höllenstein oder Silbersalz).

Dieser Teig eignet sich auch vorzüglich zum Putzen des angelaufenen Silbers, nur lasse man dessen Giftigkeit nicht ausser acht.

Wir haben folgende nichtgiftige Mischung als recht gut wirkend befunden:

Silber als Chlorsilber*)	**10 g**
Weinsteinpulver	**20 g**
Kochsalz	**20 g**
Wasser bis zur Teigkonsistenz.	

Das Grainieren ist ebenfalls ein Versilbern durch Anreiben und wird in der Uhrkuvettenfabrikation zur Herstellung der mattvergoldeten Kuvetten der Taschenuhren vielfach angewendet. Die Messingkuvetten werden gelb gebrannt, schwach verkupfert, verquickt und dann wird durch ein Silberpulver aus

Feinsilberpulver	**10 g**
Kochsalz	**10 g**
Weinstein	**10 g**

in das man eine mit etwas Wasser befeuchtete, recht steife Pinselbürste mit kurzen Borsten taucht, unter Anwendung von Kraft durch Aufschlagen der Bürste versilbert. Die Operation erfordert viel manuelle Geschicklichkeit und lässt sich nicht gut beschreiben; richtig ausgeführt erhält man dadurch eine Versilberung, die das schöne gekörnte Matt der darauffolgenden Vergoldung ermöglicht. Das Silberpulver stellt man dar durch Auflösen von 16 g salpetersaurem Silberoxyd in $2^1/_2$ l Wasser und Einbringen von blanken Kupferstreifen in die Flüssigkeit; unter Auflösen von Kupfer scheidet sich das Silber der Lösung als feines Pulver ab, welches abfiltriert, gewaschen und getrocknet wird, wobei jeder Druck, der ein Zusammenballen des Silberpulvers bewirken würde, zu vermeiden ist. Die zu grainierenden Uhrteile werden mit Stiften auf einer Holz- oder Guttapercha-Unterlage befestigt, um eine gleichmässige Bearbeitung mit der Bürste zu ermöglichen. Nach Herstellung der körnigen Versilberung werden die Uhrteile in einem Goldbade nach Formel I oder III (siehe Vergoldung) halbmatt vergoldet.

*) Aus 16 g salpetersaurem Silberoxyd (Höllenstein oder Silbersalz).

Vergoldung durch Kontakt, durch Eintauchen und Anreiben.

Zur Kontaktvergoldung durch Berührung mit Zink können die in dem Kapitel Vergoldung (Seite 376 u. ff.) angeführten Formeln I, II, IV und V und ganz besonders die beiden letzten (IV und V) dienen, wenn man den Cyankaliumzusatz etwas erhöht und die Bäder genügend erwärmt.

Ein mit Blutlaugensalz bereitetes Kontaktgoldbad nachstehender Zusammensetzung liefert ebenfalls guten Niederschlag:

(I)		
	Feingold (als Chlorgold)	**3 g**
	Gelbes Blutlaugensalz	**30 g**
	Potasche	**30 g**
	Kochsalz	**30 g**
	Wasser	**1 l.**

Die Bereitung des Bades erfolgt wie bei Formel (III) Seite 379 angegeben und ist das Bad bei Verwendung auf Siedetemperatur zu erwärmen.

(II)		
	Phosphorsaures Natron, chem. rein, kryst.	**60 g**
	Neutrales schwefligsaures Natron, kryst.	**10 g**
	Cyankalium	**8 g**
	Feingold (als Chlorid)	**1 g**
	Wasser	**1 l.**

Die Herstellung dieses Bades geschieht genau wie bei Formel (V) Seite 380 angegeben; Temperatur beim Kontaktvergolden 85—90° C. Will man in diesem Bade rot vergolden, so ist ein entsprechender Zusatz von Cyankupferkalium zu machen; für leichtrote Vergoldung genügt 0,5 g für rötere Töne ist 1 g erforderlich.

Die Ausführung der Kontaktvergoldung geschieht auf gleiche Weise wie die der Kontaktversilberung; die Berührungsstellen müssen häufig gewechselt werden, weil im Goldbade noch leichter intensive Flecken entstehen als im Silberbade.

Zur Eintauchvergoldung (ohne Batterie oder Kontakt) im sogen. Goldsud können wir hier zwei sehr bewährte Vorschriften anführen die erstere rührt von Roseleur her und hat das Bad folgende Zusammensetzung:

(III) **Pyrophosphorsaures Natron, kryst.** 80 g
Blausäure (12 prozentig) 8 g
Goldchlorid 10 g
Wasser 1 l.

Der Goldsud wird auf Siedetemperatur erwärmt und die auf gleiche Weise wie beim galvanischen Vergolden vorbereiteten, also gut entfetteten und dekapierten Waren aus Kupfer oder dessen Legierungen werden unter beständigem Bewegen bis zur erfolgten Vergoldung eingetaucht. Eisen, Stahl, Zinn und Zink verkupfert oder vermessingt man vorher, ein Verquicken der Waren vor dem Ansieden ist ganz überflüssig.

Alle mit pyrophosphorsaurem Natron bereiteten Goldsude vergolden leicht und schön, wenn sie frisch sind, leiden aber an dem Übelstande, dass sie sich rasch zersetzen und folglich selten ausgenutzt werden können. In dieser Beziehung leistet die folgende Formel, die wir nach manchen fruchtlosen Versuchen, einen konstanteren Goldsud herzustellen, fanden, bessere Dienste als der von Roseleur angegebene.

(IV) **Phosphorsaures Natron, kryst.** 5 g
Ätzkali, chem. rein 3 g
Goldchlorid, neutral 1 g
Cyankalium 98% 16 g
Wasser 1 l.

Man löst in $^3/_4$ l Wasser das phosphorsaure Natron und Ätzkali kalt auf, in $^1/_4$ l Wasser das Cyankalium nebst dem Goldchlorid und vermischt beide Lösungen. Der Sud ist ebenfalls auf Kochhitze zu bringen, sein Goldgehalt lässt sich fast gänzlich ausnützen, ohne dass eine Zersetzung beim Aufbewahren des Sudes eintritt. Will der Sud nicht mehr gut angreifen, so setzt man ein wenig Cyankalium, ca. 5 g, zu und benutzt ihn zum Vorsieden so lange, bis überhaupt keine Goldabscheidung in demselben mehr erzielt werden kann; die vorgesottenen Gegenstände taucht man dann noch einige Sekunden in einen frisch bereiteteten Sud gleicher Zusammensetzung, um den Überzug zu vollenden, resp. zu verstärken.

Ein Bad nach Formel IV eignet sich auch sehr gut zur Kontaktvergoldung.

Die durch Eintauchen erzielte Goldschicht ist in allen Fällen nur sehr dünn, da sich nur soviel Gold niederschlägt, als der gelösten Menge des Grundmetalles entspricht; will man im Goldsud

stärker vergolden, so muss die Wirkung des Zink- oder Aluminiumkontakts zu Hilfe genommen werden.

Vergoldung durch Anreiben und Anpinseln. Diese Art des Vergoldens wird meistens auf Silber, zuweilen auch auf Messing und Kupfer angewendet und man stellt die Anreibevergoldung folgendermassen her:

2—3 g Goldchlorid werden in möglichst wenig Wasser gelöst, dem man 1 g Salpeter zugesetzt hat. In diese Lösung taucht man Leinwandläppchen, lässt sie abtropfen und an einem dunklen Orte trocknen. Die mit Goldlösung getränkten Läppchen werden dann bei nicht zu grosser Hitze zu Zunder verkohlt, wobei das Goldchlorid teils zu Goldchlorür, teils zu metallischem, fein zerteiltem Gold reduziert wird, und der Zunder wird in einem Porzellanmörser zu einem feinen gleichmässigen Pulver zerrieben.

Will man mit diesem Pulver vergolden, so taucht man einen mit Essig oder Salzwasser benetzten, angekohlten Kork in dasselbe und reibt damit die gut entfetteten Flächen des zu vergoldenden Gegenstandes unter Anwendung eines nicht zu schwachen Druckes. Statt des Korkes kann man auch den Daumen der Hand nehmen, vermeide aber in dem einen wie in dem anderen Falle zu starke Befeuchtung, weil sonst das Pulver schlecht greift; nachdem das Vergolden stattgefunden hat, kann mit dem Stahle vorsichtig poliert werden.

Eine rötliche Vergoldung durch Anreiben wird erhalten, wenn man der Goldlösung $^1/_2$ g salpetersaures Kupfer zusetzt.

Zum Vergolden durch Anreiben kann man auch eine Lösung von Goldchlorid in überschüssigem Cyankalium nehmen, nachdem diese Lösung durch Verreiben mit Schlemmkreide zu einem Brei verdickt worden ist. Dieser wird auf die aus Zink bestehenden oder vorher verzinkten Gegenstände mittels eines Korkes, Lederlappens oder Pinsels aufgetragen. Dieses von Martin und Peyraud herrührende Verfahren wird von denselben folgendermassen beschrieben: Gegenstände aus anderen Metallen als Zink werden in ein Bad gebracht, das auseiner konzentrierten Lösung von Chlorammonium (Salmiaksalz) besteht, in die man eine Quantität Zinkgranalien gebracht hat; man lässt einige Minuten sieden, wodurch die Gegenstände einen Überzug von Zink erhalten. Zur Anfertigung des Vergoldepräparates löst man 20 g Goldchlorid in 20 g Wasser und fügt eine Auflösung von 60 g Cyankalium in möglichst wenig Wasser (ca. 80 g) zu. Von dieser Lösung setzt man so viel zu einem Gemisch aus 100 g feiner Schlemmkreide und 5 g Weinsteinpulver, dass ein Brei ent-

steht, welcher sich mittels Pinsels leicht auf den zu vergoldenden Gegenstand auftragen lässt, und wenn der Überzug bewirkt ist, erwärmt man auf ca. 60—70° C. Nach dem Abwaschen des trockenen Breies mit Wasser erscheint die Vergoldung, die man mit dem Steine glänzen kann.

Verplatinierung durch Kontakt.

Obgleich man durch das Kontaktverfahren keinen starken Platinüberzug herstellen kann, so mag doch die Vorschrift Fehlings hier Aufnahme finden, da sie sich für leichtere Platinierung von Bijouterieartikeln ganz gut eignet. Der genannte Autor empfiehlt eine Lösung von 10 g Platinchlorid, 200 g Kochsalz in 1 l Wasser, die man durch Zusatz von etwas Natronlauge alkalisch macht und zum Gebrauche auf Siedetemperatur erhitzt.

Sollen grössere Gegenstände durch Kontakt verplatiniert werden, so umwickelt man sie, nachdem gründlich entfettet und dekapiert event. verkupfert worden war, mit Zinkdraht, oder legt sie auf ein blankes Zinkblech und führt sie, in das erwärmte Bad ein. Alle übrigen Manipulationen sind dieselben wie bei anderen Kontaktverfahren.

Verzinnung durch Kontakt und durch Ansieden.

Zum Verzinnen durch Zinkkontakt in dem siedenden Zinnbade eignen sich folgende Lösungen;

nach Gerhold:

Weinstein pulv.	100 g
Alaun	100 g
Zinnchlorür (geschmolzen)	25 g
Regenwasser	10 l.

Nach Roseleur:

Pyrophosphorsaures Kali	200 g
Zinnchlorür kryst.	20 g
Zinnchlorür (geschmolzen)	80 g
Regenwasser	10 l.

Es dürfte zweckmässig sein, den Gehalt an pyrophosphorsaurem Kali zu erhöhen und noch ca. 20 g Ätznatron zuzugeben.

Nach Demselben zur Verzinnung von Zink durch Eintauchen:

Pyrophosphorsaures Kali	**160 g**
Zinnchlorür (geschmolzen)	**35 g**
Regenwasser	**10 l.**

Zur Ausführung der Kontaktverzinnung bringt man die Bäder zum Sieden und hängt die entfetteten und dekapierten Gegenstände in Berührung mit Zinkstücken oder besser mit Zinkdrahtspiralen umwickelt, die man von Zeit zu Zeit behufs Vermeidung von Flecken verschiebt, in das Bad, bis ein genügend starker Zinniederschlag erfolgt ist. Grosse Bäder, die man nicht leicht erhitzen kann, lässt man kalt arbeiten und bedeckt die Waren mit einer recht grossen Zinkplatte; im kalten Bade dauert die Bildung des Zinniederschlages natürlich entsprechend länger. Zink lässt sich durch einfaches Eintauchen in das Bad nach der letzten Formel, nur mit einem dünnen Zinnhäutchen versehen.

Um durch Kontakt im kalten Bade zu verzinnen, hat Zilken sich folgende Lösung patentieren lassen: 200—300 g Zinnsalz, 300 g pulv. Alaun, 450 g Kochsalz und 200 g pulv. reiner Weinstein werden warm in 100 l Wasser gelöst, die erkaltete Lösung ist das Zinnbad. Die Waren sind mit Zinkstreifen zu umgeben; Dauer des Prozesses 8—10 Stunden.

Darlay (D. R. P. 128318) nimmt zu einem kalten Zinnbade mit Aluminiumkontakt

Wasser	**1 l**
Zinnchlorür	**3 g**
Cyankalium	**4 g**
Ätznatron	**5 g.**

Es dürfte sich empfehlen, das Bad wenigstens auf 45—50° C. zu erwärmen. Für ein Zinnbad auf heissem Wege nimmt Darlay:

Wasser	**1 l**
Zinnchlorür	**2,5 g**
Cyankalium	**30 g**
Ätznatron	**2,5 g**
Natriumpyrophosphat	**25 g.**

Der Cyankaliumzusatz vermag den Kontaktkörper nicht frei von Niederschlag zu erhalten, die Verzinnung vollzieht sich aber auch ebensogut ohne als mit Zusatz von Cyankalium.

Zinnsud für Eisen- und Stahlwaren:

Ammoniakalaun, kryst.	**200 g**
Zinnchlorür, kryst.	**5 g**
Zinnchlorür, geschmolzen	**5 g**
Regenwasser	**10 l.**

Der Ammoniakalaun wird in 10 l heissem Wasser gelöst, und nach erfolgter Auflösung setzt man die Zinnsalze zu. Die Lösung ist siedend zu verwenden und durch zeitweilige Zugabe von Zinnsalz der Zinngehalt auf dem ursprünglichen Stande zu halten. Die entfetteten und dekapierten Eisenartikel überziehen sich in diesem Sude nach wenigen Sekunden mit einem dünnen, mattweissen, sehr fest haftenden Zinnhäutchen, welches durch Kratzen oder durch Scheuern mit Sägespänen in der Poliertrommel geglänzt werden kann. Das Verzinnen durch Ansieden in dem nach der vorstehenden Formel zusammengesetzten Sude ist die geeignetste Vorbereitung der Stahl- und Eisenwaaren, die darauf galvanisch stark verzinnt werden sollen. Will man dabei recht sicher gehen, so empfehlen wir, die Waren nach dem Ansieden gut zu kratzen, nochmals in den Sud zu bringen und dann in das nach Formel I, IIa oder III (S. 407) zusammengesetzte Zinnbad einzuhängen.

Ein Zinnsud (Weisssud) für kleine Messing- und Kupferartikel (Nadeln, Haken, Heftel, Ösen u. s. w.) besteht aus einer kochenden Lösung von

Weinstein, pulv.	**100 g**
Zinnchlorür	**10 g**
Wasser	**10 l**

in der man die zu verzinnenden Objekte in einem Zinnsiebe oder in Berührung mit Zinnstückchen event. auch Zinkstücken in einem Steinzeugsiebe ansieden lässt; öfteres Umrühren der Waren mit einem Zinnstabe verkürzt den Ansiedeprozess.

Ein von Roseleur warm empfohlener Zinnsud besteht aus:

Pyrophosphorsaurem Natron, kryst.	**200 g**
Zinnchlorür, kryst.	**20 g**
Zinnchlorür, geschmolzen	**80 g**
Wasser	**10 l**

welcher auf gleiche Weise dargestellt und wie der vorige angewendet wird.

Ein anderer von Böttger angegebener Weisssud liefert ebenfalls sehr gute Resultate. Man löst Zinnoxyd durch Kochen mit

Kalilauge und bringt die kupfernen oder messingenen Waren in der siedenden Zinnlösung mit Zinnspänen in Berührung; ebenso gut arbeitet der Elsnersche Weisssud, bestehend aus einer Lösung gleicher Teile von Zinnsalz und Kochsalz in Regenwasser, bei welchem die gleiche Behandlung erforderlich ist.

Ein von Stolba angegebenes, charakteristisches Verzinnungsverfahren dürfen wir nicht mit Stillschweigen übergehen. Man bereitet eine Lösung von 50 g Zinnsalz und 10 g Weinstein in 1 l Wasser, benetzt mit dieser Lösung ein Schwämmchen und taucht dieses dann in Zinkstaub. Wenn man mit dem Schwämmchen die gut entfetteten und dekapierten Gegenstände abreibt, so überziehen sie sich augenblicklich mit einem Zinnhäutchen. Um eine gleichmässige Verzinnung zu erzielen, muss der Schwamm wiederholt bald in die Zinnlösung, bald in das Zinkpulver getaucht und das Abreiben einige Minuten fortgesetzt werden.

Verzinkung durch Kontakt.

Um Eisen durch Kontakt zu verzinken, eignet sich eine konzentrierte Lösung von Chlorzink-Chlorammonium in Wasser, in welche man die Waren in Berührung mit einer grossen Zinkfläche einlegt.

Darlay (D. R. P. 128319) gibt folgendes Bad an, welches mit Aluminiumkontakt eine brauchbare Verzinkung liefern soll:

Wasser	**1 l**
Zinksulfat	**10 g**
Cyankalium	**3 g**
Ätznatron	**15 g.**

Vermutlich ist das Bad auf 80—90° C. zu erhitzen, worüber sich die Patentschrift ausschweigt. Es gelang uns nicht, nach dieser Vorschrift eine brauchbare Verzinkung auf Eisen zu erzielen.

Um Messing und Kupfer mit einer blanken Zinkschicht durch Ansieden zu überziehen, verfährt man folgendermassen. Man kocht Zinkgrau des Handels mit einer konzentrierten Lösung von Ätznatron mehrere Stunden lang und taucht die zu verzinkenden Gegenstände in die siedende Flüssigkeit ein; in kurzer Zeit überziehen sie sich bei fortgesetztem Kochen mit einer spiegelglänzenden Zinkschicht. Erhitzt man einen auf diese Weise mit Zink überzogenen Gegen-

stand aus Kupfer im Ölbade auf 140—150° C., so legiert sich das Zink mit dem Kupfer zu einer Art Bronze, die in der Farbe dem Tombak ähnlich ist.

Antimon und Arsenniederschläge durch Eintauchen.

Eine erwärmte Lösung des Antimonchlorids in Salzsäure, der Liquor Stibii chlorati des Handels scheidet auf eingetauchten Messingwaren einen stahlgrauen, etwas ins Bläuliche spielenden Überzug von Antimon ab.

Verwendet man eine heisse Lösung von Chlorarsen in Wasser, so erhält man eine reinere stahlgraue Farbe.



Färben, Patinieren, Oxydieren etc. der Metalle.

Obschon diese Operationen streng genommen sich nicht zur Besprechung in einem Handbuche der galvanischen Metallniederschläge eignen, so dürfen wir dieselben doch nicht unerwähnt lassen, weil der Praktiker sehr häufig zur Anwendung des einen oder des anderen Verfahrens gezwungen ist, um die Grundmetalle oder die galvanischen Niederschläge in bestimmten vorgeschriebenen Farbennüancen zu liefern.

Unter Patina versteht man eigentlich die schöne grüne Farbe antiker Statuen und Kunstwerke aus Bronze, das Resultat der langen Einwirkung des Sauerstoffes, der Kohlensäure und der Feuchtigkeit der Luft, durch welche die Bildung einer dünnen Schicht von kohlensaurem Kupferoxyd auf den Gegenständen vor sich geht. Diese durch den Einfluss der Zeit langsam zu stande gebrachte Patina hat man durch Anwendung chemischer Mittel zu beschleunigen gesucht und es hat sich für diese künstliche Herstellung von Farben der Ausdruck Patinieren eingebürgert. Ohne eine strenge Grenze ziehen zu wollen, welche Prozesse als ein Färben, und welche als ein Patinieren zu betrachten sind, wollen wir hier die bekanntesten Verfahren gemeinschaftlich anführen, welche eine Farbenveränderung des Metalles oder des Niederschlages zur Folge haben und die als für diesen Zweck von uns mehr oder weniger bewährt befunden worden sind.

Demjenigen Praktiker, welcher sich ausschliessliah oder häufig mit der Erzeugung der Patinas zu beschäftigen hat, möchten wir die Anschaffung eines Spezialwerkes*) empfehlen.

*) Georg Buchner, Die Metallfärbung. Berlin, Verlag von M. Kragn.

Ganz besonders sei darauf hingewiesen, dass die Ausführung der Färbungen eine grosse Beobachtungsgabe und eine gewisse Kenntnis des Verhaltens der Metalle oder Metallegierungen gegen die chemischen Substanzen, die zum Färben Verwendung finden, erfordert.

Speziell beim Färben von Legierungen, z. B. Messing, ist die prozentische Zusammensetzung nicht gleichgiltig; auf einem zinkreicheren Messing werden Patinas erhalten, die auf einer kupferreicheren Legierung nicht zu erzeugen sind. Es müssen daher die Vorschriften für die Patinierung in einer oder der anderen Richtung abgeändert werden, und dies muss notgedrungen Sache des Ausführenden sein, eine Aufgabe, die ohne gewisse chemische Kenntnisse nicht leicht zu lösen ist.

Eine wichtige Rolle spielt auch die Temperatur der Lösungen, welche zum Patinieren verwendet werden, und es sind deshalb die diesbezüglichen Angaben genau zu beachten.

1. Färben des Kupfers. Alle Nüancen von Hellrot des Kupfers bis zu einem dunklen Kastanienbraun lassen sich durch eine oberflächliche Oxydation des Kupfers erzielen. Für kleine Gegenstände genügt ein gleichmässiges Erhitzen derselben über der Spiritusflamme, bei grösseren erreicht man ein gleichmässigeres Resultat durch Erwärmen der Gegenstände in oxydierenden Flüssigkeiten oder durch Bestreichen mit einem oxydierenden Brei, der je nach der gewünschten dunkleren oder helleren Nüance aus 2 T. Blutsteinpulver und 1 T. Graphit, resp. 1 T. Blutsteinpulver und 1 T. Graphit mit Wasser oder Spiritus bereitet wird. Dieser Brei wird mit einem Pinsel möglichst gleichmässig aufgetragen und den so eingepinselten Gegenstand stellt man an einen warmen Ort (Ofen, Trockenschrank). Je dunkler die Farbe verlangt wird, desto höher muss die Temperatur sein und desto länger muss diese auf das Objekt einwirken. Nach entsprechend langer Einwirkung der Wärme entfernt man durch Bürsten mit einer weichen Bürste das angetrocknete Pulver, und wiederholt die Manipulation, falls der Ton noch nicht genügend dunkel war; zuletzt überwischt man das Objekt mit einem mit Spiritus befeuchteten weichen Leinwandläppchen oder bürstet es mit einer weichen Bürste und einigen Tropfen Spiritus bis zum vollständigen Trockensein und überbürstet dann noch mit einer Bürste, die man auf etwas reinem Wachs abgerieben hat. Der auf diese Weise erzielte mehr oder weniger dunklere Ton ist ein sehr warmer und gegen den Einfluss der Luft widerstandsfähig.

Eine braune Kupferfarbe erzielt man auch durch Aufpinseln eines Breies aus 3 T. Grünspan, 3 T. Eisenoxyd, 1 T. Salmiaksalz und Essig auf die gut gereinigte Fläche der Waren und Erhitzen bis zur Schwarzfärbung des aufgetragenen Gemisches, worauf abzuwaschen und zu trocknen ist. Durch Zusatz von etwas Kupfervitriol kann die Farbe bis zu einem Kastanienbraun gebracht werden; wir geben indessen dem vorher mitgeteilten Verfahren den Vorzug.

In England erzeugt man die braune Kupferoxydulschicht auf Kupferwaren nach dem Abschleifen des Kupfers mit Bimsstein durch Aufpinseln eines Breies aus 4 T. Grünspan, 4 T. Englisch Rot, 1 T. fein geraspelte Hornspäne mit wenig Essig, Trocknen und Erwärmen über Steinkohlenfeuer, Abwaschen und Glätten mit dem Poliersteine.

Eine braune Färbung wird ferner erhalten durch Anbürsten einer heissen Lösung von 1 T. salpetersaurem Kali, 1 T. Chlornatrium, 2 T. Chlorammonium, 1 T. Ammoniakflüssigkeit in 95 T. Essig bis zum Trockenwerden. Wärmeren Ton erzeugt aber das in der Pariser Münze eingeführte Verfahren, welches in folgendem besteht. Gleiche Teile pulverisierter Grünspan und Salmiaksalz werden innig gemischt und bringt man dann einen gehäuften Esslöffel dieser Mischung mit 2 l Wasser in einem kupfernen Kesselchen 20 Minuten lang zum Sieden, worauf die geklärte Flüssigkeit zum Gebrauche fertig ist. Um kupfernen Gegenständen mit dieser Flüssigkeit eine bronzeartige Farbe zu geben, legt man sie auf Glas- oder Holzunterlagen in das kupferne Gefäss, eine Berührung der Gegenstände untereinander vermeidend, und erhitzt 15 bis 20 Minuten zum Kochen. Hierauf nimmt man die Gegenstände aus der Lösung, reibt sie mit einem Leinwandbäuschchen trocken und überbürstet mit der Wachsbürste.

Um einen schönen und gleichmässigen braunen Ton auf Kupfer zu erhalten, bringt man die gut entfetteten und dekapierten Gegenstände in eine auf 60° C. erwärmte Lösung von 150 g Kupfervitriol und 80 g chlorsaurem Kali, bis der Ton der gewünschte ist, kratzt mittels weicher Messingbürste, bringt nochmals auf kurze Zeit in die Beize, spült und wischt mit einem weichen Tuche trocken.

Nach Mauduit können Kupfer und verkupferte Waren bronziert werden durch Aufpinseln einer Mischung von 20 T. Ricinusöl, 80 T. Alkohol, 40 T. weicher Seife und 40 T. Wasser. Diese Flüssigkeit erzeugt Töne von der Bronze Barbédienne bis zur

antiken grünen Patina je nach der Dauer der Einwirkung; nach 24 Stunden erscheint der behandelte Gegenstand schön bronziert, bei längerer Einwirkung ändert sich der Ton und man erzielt verschiedene Nüancen von grosser Schönheit. Nach dem Abspülen trocknet man in warmen Sägespänen und lackiert mit farblosem alkoholischen Lack.

Ein rotbrauner Kupferton von sehr schöner Wirkung wird in China durch Auftragen eines Breies aus 2 T. Grünspan, 2 T. Zinnober, 5 T. Salmiaksalz, 5 T. Alaun mit Essig, Erhitzen über Kohlenfeuer, Abwaschen und Wiederholen des Prozesses hergestellt.

Blauschwarz färbt man Kupfer durch Eintauchen in eine heisse Lösung von 20 g Schwefelleber in 1 l Wasser unter beständigem Bewegen des Gegenstandes; bei grösserer Verdünnung der Lösung resultieren blaugraue bis hellbraune Töne. Bestimmte Vorschriften für die Zeit der Einwirkung lassen sich schwer geben, da die Temperatur der Lösung und die Konzentration von Einfluss sind, der Praktiker lernt aber schnell die richtige Behandlung kennen.

Das sogenannte Cuivre fumé ist auf diese Weise hergestellt. Die aus Kupfer bestehenden oder galvanisch verkupferten Waren werden durch Schwefelleberlösung blauschwarz gefärbt, gespült und tüchtig gekratzt, wodurch der Ton etwas heller wird. An den erhabenen Stellen, welche nicht dunkel erscheinen, sondern Kupferton zeigen sollen, wird die Färbung auf der Filzscheibe oder dem Schwabbel wegpoliert.

Schwarze Färbung auf Kupfer erzielt man durch eine erwärmte Beize aus 2 T. Arsensäure, 4 T. konz. Salzsäure, 1 T. Schwefelsäure 66 Bé und 24 T. Wasser.

Mattschwarz wird Kupfer, wenn man es mit einer Lösung von 1 T. Platinchlorid in 5 T. Wasser überpinselt, oder in diese Lösung eintaucht, trocknen lässt und mit einem Flanelläppchen und einem Tropfen Öl abreibt. Ein ähnliches Resultat erzielt man durch Eintauchen des Kupfers in eine Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd oder salpetersaurem Manganoxyd und Abrauchen über Kohlenfeuer; die Manipulationen sind zu wiederholen bis zur Bildung eines gleichmässigen Mattschwarz.

Imitation der echten grünen Patina, bez. schnelle Bildung derselben auf Gegenständen aus Kupfer (wie auch Bronze und Messing) erhält man schon durch öfteres Überpinseln mit einer Lösung von

Salmiaksalz in Essig, deren Wirkung durch Zusatz von etwas Grünspan beschleunigt wird. Noch besser wirkt eine Lösung von 16 g Salmiaksalz, 4 g doppeltkleesaurem Kali in 1 l Essig. Nach dem jedesmaligen Trocknen und Abwaschen ist ein neuer Anstrich zu wiederholen, bis die Bildung einer grünen Patina erfolgt ist.

Am besten stellt man die eingepinselten Gegenstände in einen dicht geschlossenen Kasten, auf dessen Boden sich einige flache Schalen mit ganz verdünnter Säure (Schwefel- oder Essigsäure) befinden, in die man einige Stückchen Marmor legt. Es entwickelt sich hierbei Kohlensäure, durch Verdunsten von Wasser wird die Atmosphäre im Kasten genügend feucht gehalten, und es werden somit die Bedingungen erfüllt, welche die Bildung der echten Patina erfordert.

Soll der Ton der Patina mehr ins Bläuliche fallen, so empfiehlt sich zum Bepinseln der Waren eine Lösung von 120 g kohlensaurem Ammoniak, 40 g Salmiaksalz in 1 l Wasser, dem man behufs Erreichung stärkerer Ansätze etwas Tragant zusetzen kann.

Rascher gelangt man zum Ziele, wenn man die unter dem Namen „Antik-grüne Patina“ im Handel befindliche Flüssigkeit verwendet. Nach tüchtigem Umschütteln derselben giesst man einige Tropfen auf eine matte Glastafel und verreibt sie mittels eines Pistills oder gläsernen Läufers recht gleichmässig; dann pinselt man davon auf die fettfreien und dekapierten trockenen Gegenstände nicht zu dick auf, lässt trocknen und wiederholt das Aufpinseln noch einmal. Man lässt nun bei ca. 60° C. gut trocknen und überkratzt mit einer zarten Stahl- oder Messingdrahtbürste, wonach die Patina mit einem geringen Glanze erscheint.

In ähnlicher Weise wird die Neu-grüne Patina des Handels verwendet.

Wir glauben von der Mitteilung weiterer Vorschriften für eine Patina absehen zu können, da die hier angeführten ganz sichere Resultate liefern und nicht im Stiche lassen.

Um eine stahlgraue Farbe auf Kupfer zu erzeugen, sind die gut entfetteten und dekapierten Waren in eine erwärmte Lösung von Chlorantimon in Salzsäure, dem Liquor Stibii chlorati des Handels einzutauchen; unter Anwendung eines kräftigen galvanischen Stromes kann man auch die Waren mit einem stahlgrauen Arsenniederschlage in einem erwärmten Arsenbade überziehen.

Für Dunkel-Stahlgraufärben des Kupfers wird eine Beize empfohlen, welche besteht aus 1 l Salzsäure, 0,125 l Salpetersäure, 42,5 g arseniger Säure und 42,5 g Eisenhammerschlag.

Verschiedene bunte Farben lassen sich durch Ansieden auf massivem Kupfer, welches man vorher am besten durch die Glanzbrenne zieht und gut mit Wasser spült, folgendermassen erzielen. Man löst in einem Liter Wasser 130 g unterschwefligsaures Natron, in einem zweiten Liter Wasser 25 g Kupfervitriol, 10 g kryst. Grünspan und 1/2 g arsenigsaures Natron und vermischt von beiden Lösungen gleiche Raumteile, jedoch nicht mehr, als man für die vorliegenden Arbeiten gerade braucht, und erhitzt auf 75—80° C. Taucht man in diese heisse Lösung Metallobjekte aus Kupfer, Messing oder Nickel, so überziehen sich diese mit den nachstehend verzeichneten Farben und zwar geht eine Farbe binnen wenigen Sekunden in die nachfolgende über, weshalb durch öfteres Herausheben der Waren aus dem Bade die Wirkung beständig zu kontrollieren ist. Es bilden sich der Reihenfolge nach:

auf Kupfer	auf Messing	auf Nickel
Orange	**Goldgelb**	**Gelb**
Terracotta	**Zitronengelb**	**Blau**
Rot (hell)	**Orange**	**Irisfarben.**
Blutrot	**Terracotta**	
Irisfarben	**Olivengrün**	

Einige dieser Farben sind wenig haltbar, sie müssen deshalb durch einen Lack- oder Paraffinüberzug geschützt werden; es ist ferner erforderlich, dass die Gegenstände fleissig bewegt werden, damit alle Teile derselben die gleiche Farbe annehmen. Das Bad zersetzt sich schnell, man sollte daher nur soviel zusammenmischen, als in 2—3 Stunden verbraucht werden kann.

2. Färben des Messings und der Bronzen. Die meisten der zum Färben des Kupfers mitgeteilten Vorschriften sind auch zum Färben des Messings, resp. der Bronze, anwendbar, ganz besonders die Vorschriften zur Erzeugung der grünen Patina und der Oxydationstöne durch ein Gemisch aus Eisenoxyd (Blutstein) und Graphit u. A.

Manche Färbungen gelingen aber nur schwer auf Messing, zum Teil ganz unvollkommen, wie die Schwarzfärbung durch Schwefelleber, beziehungsweise Schwefelammonium.

Als Beize zur Erzeugung eines glänzenden Schwarz dient folgende Lösung: Frisch gefälltes, noch feuchtes kohlensaures Kupferoxyd wird in starker Ammoniakflüssigkeit gelöst, und zwar gibt man so viel Kupfersalz zu, dass ein kleiner Überschuss ungelöst bleibt, mit anderen Worten, dass der Salmiakgeist mit Kupfer gesättigt ist; das kohlensaure Kupferoxyd stellt man dar durch Vermischen der heissen Lösungen gleicher Teile Kupfervitriol und Soda, Abfiltrieren und Auswaschen des Niederschlages. Die Lösung des Kupfersalzes in Salmiakgeist verdünnt man mit dem vierten Teile ihres Volumens Wasser, setzt per Liter Lösung 2—3 g Graphit zu und erwärmt auf 35—40° C.

Nach Versuchen im Laboratorium der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt hat sich folgendes Verhältnis bewährt: 100 g Kupfercarbonat, 750 g Salmiakgeist und Zusatz von 150 g Wasser. Die entfetteten und gelbgebrannten Waren bringt man für einige Minuten in diese Schwarzbeize bis sie den vollen schwarzen Ton erreicht haben, spült mit Wasser, taucht in heisses Wasser und trocknet in Sägespänen. Diese Lösung wird ebenfalls bald unbrauchbar, weshalb nicht mehr als gerade in einem Tage gebraucht, hergestellt werden sollte.

Zum Schwarzbeizen auf heissem Wege wird eine Lösung von 600 g Kupfernitrat in 200 g Wasser, gemischt mit einer Lösung von 2,5 g Höllenstein in 10 g Wasser empfohlen.

Ein schönes glänzendes Schwarz, besonders auf vernickeltem Messing lässt sich erzeugen, wenn man die Waren als Anoden in eine Lösung von Bleizucker in Ätznatron bei geringer Stromdichte einhängt.

Stahlgrau beizt man Messing in einer Mischung von $^1/_2$ kg starker Salzsäure mit $^1/_2$ l Wasser, der man 150 g Eisenhammerschlag und 150 g pulverisiertes Schwefelantimon zusetzt.

Ferner wird eine mit arseniger Säure versetzte Salzsäure zu gleichem Zwecke empfohlen; dieselbe soll in einem Bleigefässe befindlich sein und die eingetauchten Waren mit dem Blei des Behälters in Berührung kommen, bez. mit einem Bleistreifen umwickelt sein.

Chlorantimonlösung erzeugt eine graue Farbe mit einem Stich ins Bläuliche, während eine heisse Chlorarsenlösung mit wenig Wasser eine rein stahlgraue Farbe liefert.

Eine helle Goldfarbe auf Messing wird in folgendem Bade erhalten: In 90 Gew.-T. Wasser werden 3,6 Gew.-T. Ätznatron und 3,6 Gew.-T. Milchzucker gelöst und die Lösung $^1/_4$ Stunde gekocht. Hierauf setzt man eine Auflösung von 3,6 Gew.-T. Kupfervitriol in 10 T. heissem Wasser zu und verwendet das Bad bei einer Temperatur von 80° C.

Farben von Strohgelb bis Braun, durch Goldgelb und Tombakfarbe hindurchgehend, lassen sich in einer Lösung von kohlensaurem Kupferoxyd in Ätznatronlauge erhalten. Man löst 150 g Natronhydrat in 1 l Wasser und setzt 50 g kohlensaures Kupferoxyd zu. Wird die Lösung kalt angewendet, so bildet sich zunächst ein dunkles Goldgelb, welches durch Hellbraun schliesslich in ein dunkles Braun mit einem grünen Schimmer übergeht; in der warmen Lösung erfolgt die Färbung schneller.

Eine goldähnliche Färbung des Messings erhält man nach Dr. Kaiser auf folgende Weise: Es werden 15 g unterschwefligsaures Natron in 30 g Wasser gelöst und 10 g Chlorantimonlösung (Liquor Stibii chlorati) zugesetzt; man erhitzt einige Zeit zum Kochen, filtriert den gebildeten, rot gefärbten Niederschlag ab, wäscht ihn auf dem Filter einigemale mit Essig aus und suspendiert ihn in 2—3 l heissem Wasser, worauf man erwärmt und so viel konzentrierte Natronlauge zusetzt, bis die Auflösung erfolgt ist. In die heisse Lösung taucht man die gut entfetteten und dekapierten Messingwaren ein und überzeugt sich durch öfteres Herausheben, ob die gewünschte Färbung eingetreten ist. Bleiben die Messinggegenstände zu lange im Bade, so werden sie grau.

Die schöne braune, Bronze Barbédienne genannte Färbung lässt sich nach den Versuchen des Verfassers durch folgendes Verfahren herstellen: Frisch gefälltes Arsensulfür wird durch tüchtiges Schütteln in einer Flasche in Salmiakgeist gelöst und die Lösung so lange mit Schwefelammonium versetzt, bis sich eine leichte bleibende Trübung zeigt und die Flüssigkeit hochgelb geworden ist. In diese auf ca. 35° C. erwärmte Lösung hängt man die Messingwaren ein, sie färben sich erst goldgelb, dann braun und man muss einigemal durchkratzen, um die Farbe herauszuarbeiten, da die Waren mit dunkel-schmutzigem Tone aus dem Bade kommen. Greift nach einigem Gebrauche die Beize nicht mehr, so setzt man etwas Schwefelammonium zu. Sie zersetzt sich überhaupt rasch und muss vor jedesmaliger Verwendung frisch bereitet werden.

Man kann auch eine geeignete Lösung herstellen durch Kochen von 25 g arseniger Säure und 30 g Pottasche in 1/2 Liter Wasser bis zur Lösung der arsenigen Säure und nach dem Erkalten gibt man noch 250 ccm Schwefelammonium hinzu. Je nach der grösseren Verdünnung erhält man Töne von Braun bis Gelb.

Nur massive Messingwaren lassen sich in diesen Beizen braun färben, während vermessingtes Zink und Eisen braunschwarze Töne annehmen, die aber ebenfalls recht schön sind.

Eine Bronze Barbédienne lässt sich sowohl auf massivem Messing, wie auf vermessingten Zink- und Eisenwaren nach folgendem Verfahren herstellen: 3 Teile Goldschwefel (Stibium sulfuratum aurant.) werden mit 1 T. fein pulverisiertem Blutstein gemengt und mit Schwefelammonium oder auch Salmiakgeist zu einer streichbaren, nicht zu dickflüssigen Farbe verrieben. Die Waren überzieht man mittels Pinsels mit dieser Farbe, lässt im Trockenschranke eintrocknen und entfernt das Pulver durch Bürsten mit einer weichen Bürste.

In Paris werden Bronzewaren dadurch von Mattgelb oder Lehmgelb bis Dunkelbraun gefärbt, dass man die gebeizten und gründlich gespülten Objekte zunächst mit einem verdünnten Mehrfach-Schwefelammonium überpinselt, trocknen lässt und den Überzug von ausgeschiedenem Schwefel abbürstet. Man trägt dann eine verdünnte Lösung von Schwefelarsen in Ammoniak auf, wodurch eine musivgoldähnliche Färbung entsteht. Je öfter man das Auftragen der Arsenlösung wiederholt, desto brauner wird die Farbe.

Ersetzt man die Arsenlösung durch eine Lösung von Schwefelantimon in Ammoniak oder in Schwefelammonium, so entstehen Färbungen, welche mehr ins Rötliche spielen.

Eine dunkelrotbraune Färbung auf Messing entsteht, wenn man die gut entfetteten Waren in eine aus gleichen Teilen Bleioxyd-Kali und rotem Blutlaugensalze bestehende, auf 50° C. erwärmte Lösung einhängt, bis die Färbung genügend dunkel ist.

Zum Braunkochen von Massenartikeln aus Messing wird folgende Lösung gut empfohlen: 1 l Wasser, 40 g chlorsaures Kali, 40 g Nickelvitriol und 5 g übermangansaures Kali.

Zu gleichem Zwecke dient auch eine Lösung von Kupfervitriol und übermangansaurem Kali. Die Gegenstände dürfen aber nach dem Kochen nicht gekratzt, sondern müssen nach dem Trocknen mit Vaselin abgerieben werden.

Grüne Patina wird auf gleiche Weise, wie bei Kupfer angegeben, mittels „Antik-grüner Patinierflüssigkeit“ erzeugt.

Violette und kornblumenblaue Färbung des Messings lässt sich in folgendem Buntbade darstellen: Man löst in 1 l Wasser 130 g unterschwefligsaures Natron, in einem zweiten 35 g krystallisierten Bleizucker und vermischt beide Lösungen. Die entfetteten und gelbgebrannten Messinggegenstände werden unter beständigem Bewegen in das auf 80° C. erhitzte Gemisch eingetaucht, wobei sich zunächst eine goldgelbe Färbung zeigt, die bald in Violett und Blau, nach weiterer Einwirkung des Bades in ein dunkles Grün übergeht. Die Wirkung beruht darauf, dass sich eine Lösung von unterschwefligsaurem Bleioxyd im überschüssigen, unterschwefligsauren Natron bildet, die sich langsam zersetzt und Schwefelblei abscheidet, welches sich auf die Messingobjekte niederschlägt und je nach der Stärke des abgesetzten Schwefelbleies die verschiedenen Lüstrefarben hervorruft.

Auf der gleichen Wirkung basiert das unechte Vergolden kleiner versilberter Messing- und Tombakwaren. Joseph Dittrich hat auf dieses seit Jahrzehnten bekannte Verfahren ein D. R. P. genommen und verwendet auf 3 kg Wasser 300 g unterschwefligsaures Natron und 100 g Bleizucker.

Ähnliche Lüstrefarben werden erhalten, wenn man 60 g Weinsteinpulver in 1 l Wasser und 30 g Chlorzinn in $^1/_4$ l Wasser löst, beide Lösungen vermischt, erhitzt, und die klare Lösung zu einer solchen von 180 g unterschwefligsaurem Natron in $^1/_2$ l Wasser giesst. Das Gemisch wird auf 80° C. erhitzt und die gelbgebrannten Messinggegenstände werden in dasselbe eingetaucht.

Über das Färben des Messings hat Ebermeyer Versuche angestellt, deren Resultate wir folgen lassen; bei Prüfung der Ebermeyerschen Vorschriften konnte Verfasser nicht immer zu den gleichen Resultaten gelangen und sind unsere Beobachtungen hinter jeder Vorschrift in Parenthese angeführt:

1. **8 g Kupfervitriol**
2 g kryst. Salmiak
100 g Wasser

gibt durch Ansieden eine grünliche Farbe.

(Die Farbe ist olivengrün und für manche Zwecke brauchbar. Die Färbung gelingt aber nur auf massivem Messing, nicht auf vermessingtem Zink.)

2. **10 g Chlorsaures Kali**
10 g Kupfervitriol
1000 g Wasser

gibt durch Kochen braunorange und zimtbraun.

(Es konnte nur gelborange erhalten werden.)

3. **8 g Kupfervitriol**
1000 g Wasser und
100 g Ätznatron

zugesetzt, bis ein angehender Niederschlag entsteht, gibt beim Kochen eine grau-braune Farbe, die man durch Hinzufügen von Caput mortuum dunkler machen kann.

(Es entstehen leicht Flecken; auf vermessingtem Zink entstand ein hübsches Hellbraun.)

4. Mit **50 g Ätznatron**
50 g Schwefelantimon und
500 g Wasser

erhält man beim Kochen ein helles Feigenbraun.

(Feigenbraun konnte nicht erhalten werden, der Ton ist mehr dunkel-olivgrün.)

5. Wenn man

400 g Wasser
25 g Schwefelantimon
60 g kalcinierte Soda

kocht und heiss filtriert, so fällt aus dieser Lösung Kermes aus. Von diesem nimmt man 5 g und erwärmt mit

5 g Weinstein
400 g Wasser
10 g unterschwefligsaures Natron,

so erhält man ein schönes Stahlgrau.

(Resultat leidlich sicher und gut.)

6. **400 g Wasser**
20 g chlorsaures Kali
10 g schwefelsaures Nickeloxydul-Ammon

gibt nach längerem Kochen eine braune Farbe, die aber nicht entsteht, wenn man vorher das Blech gelb brennt.

(Wenig prononciertes Braun.)

7. **250 g Wasser**
5 g chlorsaures Kali
2 g kohlensaures Nickeloxydul
5 g schwefelsaures Nickeloxydul-Ammon.

gibt nach längerem Kochen eine braungelbe Färbung mit prächtigem roten Schiller.

(Konnte nicht bestätigt werden.)

8. **250 g Wasser**
5 g chlorsaures Kali
10 g schwefelsaures Nickeloxydul-Ammon

gibt ein schönes Dunkelbraun.

(Auf massivem Messing wurde gutes Dunkelbraun erhalten, nicht anwendbar aber für vermessingtes Zink.)

Die abweichenden Resultate mögen darin ihren Grund haben, dass Ebermayer ein Messing anderer Zusammensetzung verwendete, als Verfasser.

3. Färben des Zinks. Die direkte Färbung des Zinks ergibt nach den bestehenden Vorschriften keine sicheren Resultate, und raten wir, Zink erst zu verkupfern und dann die Verkupferung zu färben.

Das Dullosche Verfahren der Schwarzfärbung mit einer alkoholischen Lösung von Chlorantimon hat uns keine brauchbaren Resultate ergeben; besser ist das Verfahren von Puscher, dem zufolge die Zinkgegenstände in eine kochende Lösung von 160 g reinem Eisenvitriol, 90 g Salmiaksalz in 2½ l Wasser getaucht werden. Der sich ablagernde, schwarze lose Niederschlag wird durch Abbürsten entfernt, der Gegenstand wieder in die heisse Lösung getaucht und über einem Kohlenfeuer bis zum Abrauchen des Ammoniaksalzes erhitzt. Diese Operation ist 3—4 mal zu wiederholen, worauf sich ein festhaftender schwarzer Eisenüberzug eingebrannt haben wird. Das Schwarzfärben des Zinks durch salpetersaures Manganoxyd nach Neumanns Vorschlag ist eine umständliche Operation und erfordert 7—8 Wiederholungen; die Ausführung geschieht wie beim Schwarzfärben des Kupfers durch Mangannitrat, Seite 467 angegeben.

Färbungen auf Zink von grau, gelb, braun bis schwarz lassen sich dadurch erhalten, dass man die Gegenstände in ein Bad bringt, welches in 6—8 l Wasser 100 g schwefelsaures Nickeloxydul-Ammon, 100 g Kupfervitriol und 100 g chlorsaures

Kali enthält. Das Bad ist auf ca. 60° C. zu erwärmen. Erhöhung des Gehalts an Kupfervitriol macht die Farbe dunkler, an Nickelsalz mehr grau und gibt einige Übung bald das richtige Verhältnis für eine bestimmte Nüance. Die Gegenstände sind nach dem Färben gut zu spülen, in erwärmten Sägespänen zu trocknen, ohne sie damit zu reiben und schliesslich mit einem Flanellappen, den man in Leinöl taucht, sanft einzureiben, wodurch sie einen tiefen Glanz bekommen und der Überzug an Haltbarkeit gewinnt.

Um Zinkwaren eine schöne braune Patina zu erteilen, pflegt man sie zunächst im cyankalischen Kupferbade, sodann im sauren Kupferbade zu verkupfern, zu spülen und dann in eine aus 150 g Kupfervitriol und 80 g Chlorsaurem Kali im Liter Wasser bestehenden Beize bei 60° C. so lange einzuhängen, bis sie den gewünschten braunen Ton zeigen. Man spült sie dann mit Wasser ab, kratzt mit feiner Messingbürste, bringt noch eine kurze Zeit in die Beize, worauf mit Wasser gut gespült und mit weichem Tuche getrocknet wird.

Hängt man Zink ohne Strom in ein mit Schwefelsäure schwach angesäuertes Nickelbad ein, so ist nach einiger Zeit die Bildung eines festhaftenden, blauschwarzen Überzuges erfolgt, der für manche Zwecke verwendbar sein dürfte.

Dasselbe Resultat erreicht man durch 2—3 Minuten langes Einlegen der Zinkwaren in eine Lösung von 60 g schwefelsaurem Nickeloxydul-Ammon, 60 g krystallisiertem Salmiak in 1 l Wasser. Sie färben sich erst dunkelgelb, dann braun, purpurviolett und indigoblau und vertragen ein leichtes Kratzen und Putzen ganz gut.

Mit Grauglanzoxyd überzieht man Zink durch einen Arsenniederschlag in einem erwärmten Bade aus 80 g arseniger Säure, 15 g pyrophosphorsaurem Natron und 50 g Cyankalium 98%, per 1 l Wasser unter Anwendung eines kräftigen Stromes, sodass eine lebhafte Wasserstoffentwickelung bemerkbar ist; als Anoden benutzt man Platinbleche oder Kohlenplatten (siehe Arsenniederschläge).

Eine Art Bronzierung erzielt man auf Zink durch Anreiben mit einem Brei aus Pfeifenton, dem man eine Lösung von 1 Gewichtsteil kryst. Grünspan, 1 Gewichtsteil Weinstein und 2 Gewichtsteile kryst. Soda zugesetzt hat.

Eine rotbräunliche Färbung liefert das Abreiben mit einer Lösung von Kupferchlorid in Ammoniakflüssigkeit, Kupferchlorid mit Essig liefert gelbbraune Töne.

4. Färben des Eisens. Das Braunmachen (Brunieren) der Gewehrläufe geschieht durch Auftragen einer Mischung gleicher Teile Antimon- (Spiessglanz-) Butter und Olivenöl; man lässt die Mischung 12—24 Stunden einwirken, entfernt den Überschuss mit einem wollenen Läppchen und wiederholt die Auftragung. Nachdem der zweite Anstrich weitere 12—24 Stunden auf dem Eisen oder Stahl belassen war, hat sich dasselbe mit einer bronzefarbenen Schicht aus Eisenoxyd mit Antimon bedeckt, die dem Einflusse der Luft gut widersteht und durch Bürsten mit einer auf Wachs abgezogenen Bürste geglänzt werden kann.

Rostschützende Patina auf Metallen (Eisen, Zink, Zinn u. s. w.) wird nach Haswell folgendermassen erhalten: Der Gegenstand wird nach dem Entfetten und Dekapieren als negative Elektrode in eine Lösung von 1 g molybdänsaurem Ammon und 10 g salpetersaurem Ammon in 1 l Wasser eingehängt. Der Strom darf nur schwach sein, 0,2—0,3 Amper per qdcm.

Um Gewehrläufe und andere Gegenstände aus Eisen und Stahl gegen Rost zu schützen, werden dieselben nach Haswell als Anoden in ein Bad eingehängt, welches aus einer Lösung von salpetersaurem Blei und salpetersaurem Natron besteht, in welche kohlensaures Manganoxydul eingerührt ist.

Ein glänzendes Schwarz erhält man durch Auftragen einer Lösung von Schwefel in Terpentingeist, die durch Kochen auf dem Wasserbade hergestellt wird. Nach dem Verdunsten des Terpentingeistes bleibt auf dem Eisen eine dünne Schicht Schwefel zurück, die sich mit dem Metalle innig vereinigt, wenn man den Gegenstand erhitzt.

Ein gleichfalls glänzendes Schwarz erhält man, wenn man die Eisenwaren entfettet, beizt, nach dem Trocknen mit Schwefelbalsam überzieht und bei Dunkelrotglut einbrennt; unterlässt man das Beizen, so muss das Überziehen mit Leinöl und das Einbrennen 2—3 mal wiederholt werden.

Den gleichen Effekt erreicht man durch Auftragen eines Gemenges aus 3 T. Schwefelblumen, 1 T. Graphit mit Terpentin und Erhitzen in der Muffel oder mit der Lötlampe.

Nach Méritens erhält man ein glänzendes Schwarz auf Eisen, wenn man die Gegenstände als Anode in auf 70° C. erwärmtes destilliertes Wasser bringt und als Kathode eine Eisenplatte einhängt. Es bildet sich eine Schicht von Eisenoxydoxydul, die wir aber in einigermassen haftbarem Zustande nur auf

Schmiedeeisen, nicht aber auf Gusseisen erhalten konnten; der Glanz trat erst nach Überbürsten mit einer weichen, auf Wachs abgezogenen Bürste hervor. Der Strom, den man in das Bad leitet, darf nur eben so stark sein, dass er das Wasser ohne merkliche Gasentwickelung zersetzt.

Der mattschwarze Überzug auf Uhrgehäusen aus Eisen und Stahl, das sogenannte „Schweizer Matt", ist nicht auf galvanischem Wege erzeugt. Es wird durch einen langsamen Oxydationsprozess, durch den sich Eisenoxydul-Oxyd bildet, dadurch erzeugt, dass man die peinlichst entfetteten Waren mittels Schwämmchen oder Pinsel mit einer „Ferroxydin" genannten Eisenchloridlösung überzieht, trocknen lässt und dann dämpft. Soll ein kräftiges Matt erzielt werden, so ist der Prozess zwei- bis dreimal zu wiederholen; bei einmaliger Ausführung erzeugt sich das schöne Schwarz mit Halbglanz.

Nach Böttger lässt sich Eisen und Stahl dauerhaft blau färben, durch Eintauchen in eine halbprozentige Lösung von rotem Blutlaugensalz (Ferrikaliumcyanid), mit der ein gleiches Volumen einer halbprozentigen Eisenchloridlösung vermischt worden ist. Das Resultat ist unsicher.

Braunschwarzer Überzug mit Bronzeschiller wird erhalten, wenn man die blanken Eisengegenstände erwärmt und mit einer konzentrierten Lösung von doppeltchromsaurem Kali überpinselt, die getrockneten Waren über Holzkohlenfeuer erhitzt und abwäscht, bis das Wasser nicht mehr gelb gefärbt abläuft. Die Operationen sind noch 2—3mal zu wiederholen. Einen ähnlichen Überzug erhält man durch Erhitzen der Eisenwaren mit einer Lösung von 10 Gewichtsteilen Eisenvitriol und 1 Gewichtsteil Salmiaksalz in Wasser.

Ein silberähnliches Aussehen mit hohem Glanze lässt sich polierten, gut entfetteten Eisenflächen beibringen, wenn man dieselben mit der nachstehend beschriebenen Lösung putzt: 40 g Chlorantimon, 10 g pulverisierte arsenige Säure, 80 g geschlämmter Blutstein werden mit 1 l Alkohol von 90% auf dem Wasserbade eine halbe Stunde gelinde gewärmt; es erfolgt partielle Lösung. In die Flüssigkeit taucht man ein Baumwollenbäuschchen und übergeht damit die Eisenteile unter Anwendung eines leichten Drucks. Hierbei schlägt sich ein dünnes, aus Arsen und Antimon bestehendes Häutchen nieder, welches mit desto mehr Glanz ausfällt, je sorgfältiger das Eisen vorher poliert war.

5. Färben des Zinns. Eine bronzeähnliche Patina lässt sich auf Zinn durch Überstreichen mit einer Lösung von 50 g Kupfervitriol und 50 g Eisenvitriol in 1 l Wasser und Benetzen der getrockneten Stücke mit einer Lösung von 100 g Grünspan in 300 g Essig erzielen. Die wieder getrockneten Waren werden dann mit einer auf Wachs abgeriebenen weichen Bürste und etwas Eisenoxyd poliert; der Überzug ist nicht besonders haltbar und muss durch einen Lackanstrich widerstandsfähiger gemacht werden.

Einen haltbaren und sehr warmen sepiabraunen Ton erzeugten wir auf Zinn und dessen Legierungen, wie sie zu den Deckeln der Biergläser verwendet werden, durch einmaliges Überpinseln mit einer Lösung von 1 g Platinchlorid in 10 T. Wasser und Trocknenlassen des Überzugs. Hierauf wird in Wasser gespült, wieder getrocknet und mit einer weichen Bürste gebürstet, bis sich der erforderliche braune Glanz eingestellt hat.

Eine dunkle Färbung erzielt man auch durch eine Lösung von Eisenchlorid.

6. Färben des Silbers. Siehe Versilberung S. 369.

Lackieren.

Das Lackieren wird häufig in der galvanischen Industrie angewendet, um Niederschläge von geringerer Widerstandsfähigkeit gegen atmosphärische Einflüsse widerstandsfähiger zu machen, oder um künstlich hergestellte Anlauffarben, Patinas u. s. w. zu schützen. Man verwendet zum Teil dünne, farblose Schellacklösung, welche die Farbe des Niederschlages oder der Patinierung nicht beeinflusst, in anderen Fällen benutzt man gefärbte Lacke, um die Nüance des Niederschlages zu erhöhen, wie bei Anwendung des Goldlacks für Messing.

Das Auftragen des Lacks geschieht mit einem feinhaarigen, flachen Pinsel aus Iltis-, Fischotter- oder Marderhaar, nachdem die Gegenstände an einem warmen Orte handwarm gemacht worden sind. Der Pinsel muss durch öfteres Abstreichen vom Lacküberschuss befreit, der Anstrich möglichst gleichmässig und ohne den Pinsel zu drücken aufgetragen werden, eventuell ist ein aufgetragener Überschuss mit einem trockenen Pinsel zu entfernen. Runde Gegenstände lässt man am besten auf dem Drehfutter an einem mit Lack befeuchteten Wollbäuschschen ablaufen.

Man schüttet den Lack in einen kleineren Glas- oder Porzellannapf, an dessen Wandungen auch der Überschuss durch Abstreichen entfernt wird. Zeigen sich Krusten von eingetrocknetem Lack, so sind diese sorgfältig zu entfernen, der Inhalt des Napfes aber nie wieder in die Vorratsflasche zurückzugiessen, wenn man sich nicht den ganzen Vorrat verderben will. Schmutz und Staub ist sorgfältig fernzuhalten.

Nach dem Lackieren trocknet man im Trockenofen bei einer Temperatur von 60—70° C., wodurch sich etwaige kleine Ungleichmässigkeiten der Lackschicht ausgleichen und diese selbst durchsichtig, klar und glänzend wird.

Gegenstände, die mit galvanischen Niederschlägen versehen wurden und lackiert werden sollen, sind sehr gut zu spülen und zu trocknen, und anhaftende Badflüssigkeit aus den Poren zu entfernen, andernfalls sich unter der Lackschicht hässliche Flecke bilden.

Ist man in die Notwendigkeit versetzt, einen Spirituslack verdünnen zu müssen, so darf nur absoluter, wasserfreier Alkohol verwendet werden, da wasserhaltiger Alkohohl den Lacküberzug unklar und matt macht.

Seit längeren Jahren ist unter dem Namen Zapon ein Tauchlack in den Handel gebracht worden, der nicht mittels Pinsels aufgetragen wird, sondern die Gegenstände werden in diesen Lack eingetaucht und bei mässiger Wärme getrocknet. Unter dem Namen „Streichzapon" ist ein Lack erhältlich, der mittels Pinsels wie ein Spirituslack aufgetragen wird.

Die guten Eigenschaften des Zapon sind folgende: Zapon ist härter als die gewöhnlich verwendeten Schellackfirnisse, er bildet keine Striche, wie solche beim Auftragen von Lack mit dem Pinsel leicht entstehen, sondern einen ganz glatten Überzug, weil der Gegenstand in den Lack eingetaucht wird und jeder Abflusstropfen während des Trocknens sich gewissermassen von selbst aufsaugt und glättet. Zapon ist so durchsichtig, dass der Überzug den Hochglanz nicht beeinträchtigt, und wird auch beim Erwärmen nicht klebrig.

Nach den Untersuchungen von G. Buchner besteht Zapon aus einer Lösung von Celluloid in einem Gemisch von Amylacetat und Aceton, welche Mischung dem Lack den widerlich-süssen Geruch erteilt.

Statt zur Herstellung des Zapon-Lackes das fertige Celluloid zu verwenden, kann man auch folgendermassen einen brauchbaren

Lack erhalten: Man bringt sogenannte Kollodiumwolle, d. i. lösliches Pyroxylin, wie sie von den Photographen früher verwendet wurde zuerst in einen dicht verschliessbaren Kasten, auf dessen Boden eine Schale mit Schwefelsäure steht, und belässt sie darin 36 bis 48 Stunden; es hat dies den Zweck, die Kollodiumwolle vollständig auszutrocknen. Die trockene Wolle wird in eine grössere Flasche gebracht, mit der drei- bis vierfachen Gewichtsmenge an Äther und zugleich der drei- bis sechsfachen Gewichtsmenge an höchstprozentigem Alkohol übergossen. Nach einigen Tagen hat sich die Kollodiumwolle ganz oder doch zum grössten Teile gelöst, und wird die klare Lösung in eine andere Flasche gegossen. In letzterer fügt man ihr 25—30% von der Gewichtsmenge der ursprünglich angewendeten Kollodiumwolle an Kampher zu und hat nun einen vorzüglichen Celluloid-Lack vor sich, der, auf die Gegenstände aufgetragen, rasch zu einem vollkommen durchsichtigen und stark glänzenden Überzug erhärtet. Wenn man den Celluloid-Lack verdünnen will, so wendet man am zweckmässigsten hierzu Holzgeist an.

Zur Verdünnung des Zapons, wenn dasselbe durch Verdunsten des Lösungsmittels zu dick geworden ist, dient die sogen. Zaponverdünnung, die aus Aceton, Benzin und Amylacetat besteht.

Die Erscheinung, dass zaponierte Waren Regenbogenfarben zeigen, ist entweder auf ungenügende Reinheit, besonders eine Anwesenheit von Fett, oder auf zu grosse Verdünnung zurückzuführen. Die mit Zapon zu überziehenden Gegenstände müssen vorher durch einen mit Benzin getränkten Leinwandlappen von Fett befreit werden und dürfen nicht mit der Hand berührt werden. Ist eine zu grosse Verdünnung des Zapons die Ursache der Regenbogenfarben, so ist der Lack einige Zeit an staubfreiem Orte offen stehen zu lassen, um ihn durch Verdunsten des Lösungsmittels konzentrierter zu erhalten.

Tauchfarben. Sehr hübsche Farbennüancen lassen sich erzielen, wenn man die gut entfetteten Gegenstände durch Eintauchen mit Zapon überzieht, den Überzug fast trocken werden lässt und dann die Objekte in die als goldgelbe, rote, grüne etc. Essenzen bezeichneten Tauchfarben einige Sekunden einhängt, dann in Wasser auswäscht und trocknen lässt. Durch Mischen der Tauchfarben in verschiedenen Verhältnissen lassen sich fast alle gewünschten Töne erhalten.

Verhaltungsregeln für den Galvaniseur.

Wir wollen den galvanostegischen Teil nicht schliessen, ohne einen Blick auf die zur Erhaltung der Gesundheit des Ausführenden notwendigen Vorsichtsmassregeln zu werfen; denn in wenig anderen Branchen hat der Ausführende unausgesetzt mit so starken Giften, ätzenden und betäubenden Dämpfen, korrodierend auf die Haut wirkenden Substanzen zu tun, wie gerade der Galvaniseur. Mit der nötigen Reinlichkeit, Aufmerksamkeit und Nüchternheit wird er aber allen gesundheitsschädlichen Einflüssen seines Berufes erfolgreich entgegentreten können.

Wir haben im Kapitel „Galvanische Anlagen im allgemeinen" auf die für Galvanisierräume erforderliche Lufterneuerung durch gute Ventilation hingewiesen. Arbeiter, die mit dem Gelbbrennen und Abbeizen ausschliesslich beschäftigt sind, tun gut, durch öfteres Ausspülen des Mundes mit einer verdünnten Lösung von doppeltkohlensaurem Natron die Einwirkung der Säure auf das Email der Zähne und die Schleimhäute des Mundes und der Rachenhöhle zu paralysieren. Die mit dem Entfetten der Waren beschäftigten Arbeiter verlieren bei Mangel an Sauberkeit an den Stellen der Finger, die immer mit dem Kalke oder den Ätzlaugen in Berührung kommen, die Haut. Dem lässt sich entgegenarbeiten durch öfteres Waschen der Hände in reinem Wasser, und vor jeder Arbeitspause sollte der Arbeiter nach dem Waschen die Hände in eine verdünnte Schwefelsäure tauchen, darauf mit Wasser spülen, gut abtrocknen und mit Vaseline oder einer Mischung von 1 T. Glycerin und 1 T. Wasser gut einreiben. Die für die Entfetter von einigen Autoren vorgeschlagenen Gummihandschuhe sind empfehlenswert, gehen aber bald zu Grunde. Besser ist es, sich etwa wunde Finger mit einem Leinwandstreifen 7—8 mal zu umwickeln, und tun dies auch viele Arbeiter mit gesunder Haut, um der Korrosion durch Kalk vorzubeugen.

Zur besonderen Pflicht sollte es sich jeder der in einer galvanischen Anstalt beschäftigten Arbeiter machen, nicht aus Gefässen zu trinken, die auch zu den galvanischen Arbeiten verwendet werden, wie z. B. Porzellanschalen, Biergläser u. s. w.; eine solche Schale kann von ihm vor kurzem zum Trinken benutzt worden sein, ein anderer Arbeiter verwendet sie ohne Wissen des ersteren zum Ausschöpfen einer Cyankaliumlösung, letzterer benutzt

sie ahnungslos wieder als Trinkgefässs und zieht sich eine Erkrankung, wenn nicht gar eine tödliche Vergiftung zu.

Der Umgang mit Cyankalium und dessen Lösungen, z. B. Dekapierflüssigkeiten und cyanürhaltigen Bädern erfordert stete Vorsicht und Überlegung. Man vermeide es möglichst, mit den Händen in solche Lösungen hineinzufahren, wenn sich offene Wunden an den Händen befinden; ist dies aber geschehen, empfindet der Ausführende einen stechenden Schmerz in der Wunde, so muss diese mit reinem Wasser schnell ausgewaschen und mit einigen Tropfen Eisenvitriollösung betupft werden.

Manche Individuen sind sehr empfindlich gegen Nickellösungen, sie bekommen auf den Händen und Armen einen Ausschlag, der schmerzhaft ist und langsam heilt; andere dagegen können jahrelang die Haut mit Nickelbädern in Berührung bringen, ohne dass sich ein Ausschlag zeigt. Das Richtige bleibt auch hier die Prophylaxis, d. h. man verhüte die Bildung des Ausschlages dadurch, dass man, wenn eine Berührung der Haut mit Nickellösung stattfand, z. B. wenn man aus einem Nickelbade einen hineingefallenen Gegenstand herausholen musste, sich sofort gut wäscht. Es existiert zweifellos eine individuelle Disposition für diesen Ausschlag und man sollte Leute, welche diese Disposition besitzen, nicht an Nickelbädern beschäftigen.

Kommt eine innerliche Vergiftung vor, so muss die erste Hilfe rasch geleistet werden, das weitere wird der sofort herbeizuholende Arzt veranlassen. Bei einer Vergiftung durch Blausäure ist wenig Hoffnung vorhanden zur Erhaltung des Lebens, ebenso wenn Cyankalium oder andere Cyanverbindungen in grösserer Menge dem Magen zugeführt worden sind. In jedem derartigen Falle lasse man rasch eine Lösung von essigsaurem Eisen trinken und etwas Chlorgas einatmen, welches man durch Einschütten eines Kaffeelöffels voll Chlorkalkpulver in Wasser, das mit einigen Gramm Schwefelsäure angesäuert ist, herstellt. Zwischendurch empfehlen sich Begiessungen des Kopfes mit recht kaltem Wasser.

Vergiftungen durch Kupfersalze erfordern eine rasche Entleerung des Magens durch ein Brechmittel, oder, wenn dies nicht bei der Hand, durch Einführen eines Fingers oder einer Federfahne bis zum Zäpfchen; nach erfolgtem Erbrechen lässt man Milch, Eiweiss, Gummiwasser oder eine schleimige Abkochung trinken.

Vergiftungen durch Bleisalze erfordern die gleiche Behandlung.

Auch bei Vergiftung durch Arsen muss durch ein energisches Brechmittel das Gift schnell aus dem Magen entfernt werden; hierauf ist ein geeignetes Gegenmittel zu geben, als welches sich das frisch gefällte Eisenoxydhydrat und gebrannte Magnesia bewährt haben. Da letzteres leichter zu beschaffen, resp. immer vorrätig gehalten werden kann, so gibt man besser gebrannte Magnesia, und zwar wird sie mit der 15—20fachen Menge Wasser angerührt, von welchem Gemisch alle 10—15 Minuten 3—6 Esslöffel zu reichen sind.

Bei Vergiftung mit Ätzalkalien empfiehlt sich der Genuss angesäuerten Wassers in grossen Mengen; man setzt tropfenweise so viel Schwefelsäure zum Wasser, bis dieses stark sauer, jedoch noch angenehm sauer schmeckt; dagegen reicht man bei Vergiftung mit Säuren gebrannte Magnesia, lässt zwischendurch Seifenwasser oder auch schleimige Emulsionen trinken.

Bei Betäubung durch Schwefelwasserstoffgas ist zunächst der Betäubte sofort in die frische Luft zu bringen und für vorsichtige Einatmung von verdünntem Chlorgas (siehe bei Vergiftung durch Cyankalium) Sorge zu tragen.



Galvanoplastik (Reproduktion).

Unter der eigentlichen Galvanoplastik ist die Herstellung naturgetreuer Kopien von Gegenständen der verschiedensten Art mit Hilfe des Stromes in solcher Stärke zu verstehen, dass die Kopie sich als Ganzes von dem abzubildenden Gegenstande abheben lässt, während die Galvanostegie die Veredelung, Dekoration oder Brauchbarmachung eines Metalles durch Überziehen mit einem anderen Metalle, welches fest auf dem Grundmetalle haften muss, bezweckt. Die Anwendung der eigentlichen Galvanoplastik ist demnach als allgemein brauchbares Mittel zum Reproduzieren eine sehr vielseitige.

Wir können auf galvanoplastischem Wege eine einfache glatte Kupferplatte erzeugen von solcher Homogenität, wie sie gewalztes Kupfer nie zeigt, und es finden solche galvanoplastisch hergestellte Kupferplatten Verwendung für den Kupferstich. Man kann von einer Medaille, von einem Kupferstich, Letternsatz oder sonstigem metallischen Objekte eine galvanoplastische Kopie nehmen, die als das Negativ des Originales zu betrachten ist, insofern sie die erhabenen Partien vertieft, die vertieften Partien des Originales erhaben zeigt. Wird nun von diesem Negativ auf galvanoplastischem Wege ein neuer Abdruck gemacht, so resultiert die dem Originale getreue Kopie mit derselben Schärfe und Feinheit der Konturen, der Linien und Schraffierung, wie sie das Original besitzt.

Auf gleiche Weise lässt sich von plastischen Kunstwerken eine getreue Reproduktion erzeugen, stets ist aber eine stromleitende Fläche erforderlich, wenn sich der Niederschlag vollziehen soll. Wir sahen soeben, dass, um ein Original, aus Metall bestehend, zu reproduzieren zwei galvanoplastische Niederschläge erforderlich sind, der erste, um ein Negativ zu erhalten, der zweite, um vom Negativ das Positiv, die dem Originale getreue Kopie zu erhalten.

Schon Jacoby, der Entdecker der Galvanoplastik, trachtete das Verfahren des zweimaligen galvanoplastischen Niederschlages zu umgehen, indem er das Original in einer plastischen Masse (geschmolzenem Harze, Wachs oder Gips) abdrückte, dieses nicht metallische Negativ leitend machte und auf dasselbe Kupfer niederschlug, wodurch die Kopie des Originales in befriedigender Schärfe und Treue erhalten wurde.

Es ist hier nicht der Ort, um die verschiedenen Phasen zu beschreiben, welche die galvanoplastische Kunst seit ihrer Erfindung durchgemacht hat, und es ist bereits im historischen Teile mehrerer Tatsachen gedacht worden, wie des Leitendmachens nicht metallischer Abdrücke (Formen oder Matrizen) durch Graphit, einer Entdeckung, die Murray zu verdanken und die Jacoby selbständig auch machte, ferner der Herstellung der Formen in Guttapercha u. s. w., so dass wir uns in diesem Kapitel lediglich mit dem Stande der Galvanoplastik in der Jetztzeit zu beschäftigen haben.

I. Galvanoplastik in Kupfer.

Das für galvanoplastische Reproduktion geeignetste Metall ist das Kupfer, und es zeigt das elektrolytisch niedergeschlagene Kupfer folgende höchst wertvolle Eigenschaften. Dasselbe lässt sich chemisch rein niederschlagen und ist in diesem Zustande weniger veränderungsfähig als das Handelskupfer oder die gewöhnlich verwendeten Kupferlegierungen, seine Zugfestigkeit ist 20% grösser als die des geschmolzenen Kupfers, desgleichen ist seine Härte grösser als die des geschmolzenen Kupfers, während sein spezifisches Gewicht (8,85) zwischen dem des gegossenen und gewalzten Kupfers liegt.

Die physikalischen Eigenschaften des elektrolytisch niedergeschlagenen Kupfers sind abhängig von der Beschaffenheit des Bades, sowie von der Stromdichte und Spannung. Das zum Niederschlagen verwendete Bad ist in allen Fällen eine Kupfervitriollösung.

Schon Smee wies durch Versuche nach, dass das Kupfer als zäher und feinkörniger Niederschlag erhalten wird, wenn die Stromstärke möglichst gross, jedoch keine Wasserstoffentwickelung ein-

tritt, während das Kupfer in pulveriger, sandiger Form sich abscheidet, wenn die Stromstärke so gross ist, dass Wasserstoff entbunden wird, in grobkrystallinischer Form dagegen, wenn die Stromstärke sehr gering ist.

In neuerer Zeit haben sich besonders v. Hübl und Förster durch systematisch ausgeführte Versuchsreihen um die Erforschung der näheren Verhältnisse, unter denen Niederschläge mit verschiedenen physikalischen Eigenschaften erhalten werden und Förster ausserdem durch Erforschung der anodischen Lösungsvorgänge verdient gemacht.

v. Hübl arbeitete mit 5 %igen neutralen und 5 %igen sauren Kupfervitriollösungen, sowie mit 20 %igen neutralen und 20 %igen sauren Lösungen. Die neutralen Lösungen waren durch Kochen der Kupfervitriollösung mit überschüssigem kohlensauren Kupfer hergestellt, die sauren Lösungen durch Zusatz von 2 % Schwefelsäure von 66° Bé. Es ergab sich, dass in neutralen 5 %igen Lösungen bei kleiner Stromdichte weniger brüchige Niederschläge erhalten wurden, als in einer konzentrierten Lösung, das Aussehen der Niederschläge dagegen das gleiche war; die Versuche mit den angesäuerten Bädern bestätigten, dass die freie Schwefelsäure die Bildung sehr feinkörniger Niederschläge befördert und zwar auch schon bei geringen Stromdichten, und es scheint, dass die Brüchigkeit des aus sauren Bädern niedergeschlagenen Kupfers weniger von der Konzentration, als von der angewendeten Stromdichte beeinflusst wird.

Aus neutralen wie auch aus sauren Kupfervitriollösungen werden bei hohen Stromdichten schwammige Niederschläge von dunkler Farbe, oft auch sandige Niederschläge von roter Farbe erhalten, welche Erscheinungen sicher auf eine Einwirkung des an den Kathoden abgeschiedenen Wasserstoffs zurückzuführen sind.

Aber auch bei geringen Stromdichten werden solche schwammige Niederschläge erhalten, wenn durch die Erschöpfung des Bades an den Kathoden die Konzentration des Elektrolyten geringer ist und Mylius u. Fromm konnten nachweisen, dass das unter solchen Verhältnissen abgeschiedene Kupfer Wasserstoff aufgenommen hatte, während Lenz in einem brüchigen Kupferniederschlage neben Wasserstoff Kohlenoxyd und Kohlensäure fand. Auch Soret fand neben Wasserstoff Kohlensäure und schreibt dieser den ungünstigen Einfluss zu, während er den Wasserstoffgehalt als unwesentlich für die mechanischen Eigenschaften des elektrolytisch niedergeschlagenen Kupfers ansieht.

Woher die Kohlensäure kommen soll, ist zunächst unerfindlich, vorausgesetzt, dass nicht Verunreinigungen des Elektrolyten durch organische Stoffe stattgefunden hatten.

Wir können für dieses Kapitel nicht die einheitliche Disposition, die wir bei Bearbeitung der verschiedenen Prozesse der Galvanostegie zugrunde legten, beibehalten, weil je nach der Art der Ausführung der Galvanoplastik die Apparate und die Zusammensetzung des Kupferbades verschieden sind. Es sollen deshalb zunächst die verschiedenen Verfahren mit den ihnen eigenen Apparaten besprochen werden und es soll die Ausführung der für die graphischen Künste und der für die plastische Kunst angewendeten Reproduktionsmethoden getrennt behandelt werden.

A. Galvanoplastische Reproduktionen für graphische Zwecke.

(Elektrotypie.)

Die zur Galvanoplastik angewendeten Verfahren lassen sich in zwei Klassen bringen, in das Verfahren zum Kupferniederschlagen ohne Anwendung äusserer Stromquellen und in dasjenige mit Anwendung äusserer Stromquellen. Die erste Klasse umfasst die galvanoplastischen Niederschläge, die im einfachen Apparate oder Zellenapparate hergestellt, die zweite aber diejenigen, die durch Batterie, Thermosäule oder Dynamomaschine bez. Akkumulatoren erzeugt werden.

1. Galvanoplastische Niederschläge im Zellenapparate.

Bestandteile der Zellenapparate. Dem Prinzipe nach besteht der Zellenapparat aus einem Gefässe, welches eine Kupfervitriollösung enthält, die durch eingehängte, mit Kupfervitriol gefüllte Säckchen aus Segeltuch oder durchlöcherte Kästen aus Holz, Steingut, Blei u. s. w. gesättigt erhalten wird. In das Gefäss werden runde oder viereckige poröse Tonzellen (Diaphragmen) eingestellt, welche verdünnte Schwefelsäure und eine Zinkplatte enthalten, und die Zinkplatten werden unter sich und mit den abzuformenden metallischen oder durch Graphit leitend gemachten Objekten durch Kupferdraht oder Kupferstangen verbunden.

Die abzuformenden Objekte spielen dieselbe Rolle, welche die Kupferelektrode im Daniell-Elemente spielt, und der Zellenapparat

ist nichts weiter als ein wirkliches, in sich selbst geschlossenes Daniell-Element, bei dem der innere Strom statt des äusseren nutzbar gemacht wird. Sobald als der Strom durch Kontakt der abzuformenden Gegenstände mit dem Zink der porösen Zelle geschlossen ist, beginnt der elektrolytische Prozess; das Zink geht in Lösung und bildet mit der Schwefelsäure schwefelsaures Zinkoxyd (Zinkvitriol), während das Kupfer aus der Vitriollösung reduziert und in einer homogenen Schicht auf die abzuformenden Gegenstände abgelagert wird.

Form der Zellen. Die Form und Grösse der einfachen (Zellen-) Apparate ist je nach dem Zwecke eine sehr verschiedene. Während man früher meistens eine horizontale Anordnung der abzuformenden Gegenstände und der Zinkplatten vorzog, weil bei derselben die Flüssigkeiten gleichmässigere Konzentration zeigen, hat man später der vertikalen Anordnung den Vorzug gegeben und mit vollem Rechte. Die von den Zinkplatten sich ablösenden Teilchen gelangen nur zu leicht auf den abzuformenden Gegenstand und veranlassen Löcher im Niederschlage; die Beobachtung der Fortschritte, die der Niederschlag macht, kann bei der senkrechten Anordnung jederzeit durch Herausheben kontrolliert werden, ohne dass man nötig hat, den Apparat auseinander zu nehmen, wie dies bei der horizontalen Lage der Fall ist. Wir werden deshalb auch hier nur diejenigen Apparate besprechen, bei denen die Zinkplatten und die abzuformenden Gegenstände sich in senkrechter Stellung einander gegenüber befinden.

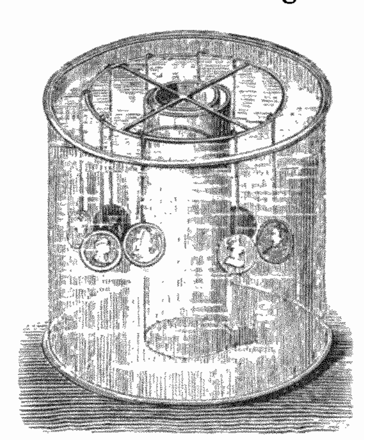


Fig. 124.

Ein einfacher Apparat, der von Dilettanten häufig zum Abformen von Medaillen, Reliefs u. s. w. angewendet wird, ist in Fig. 124 abgebildet.

In in rundes, mit gesättigter Kupfervitriollösung gefülltes Gefäss aus Glas oder Steinzeug stellt man eine poröse Tonzelle, bringt in diese einen Zinkzylinder, welcher die Tonzelle um 1—2 cm überragt, und lötet an das Zink einen Kupferring, wie es die Fig. 124 deutlich erkennen lässt. Die Tonzelle wird mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 30) gefüllt, der man zweckmässig etwas Amalgamiersalz

zusetzt, und die abzuformenden graphitierten Gegenstände hängt man an dem Kupferringe auf, Sorge tragend, dass die graphitierte Fläche dem Tonzylinder zugewendet ist. Durch eingehängte kleine,

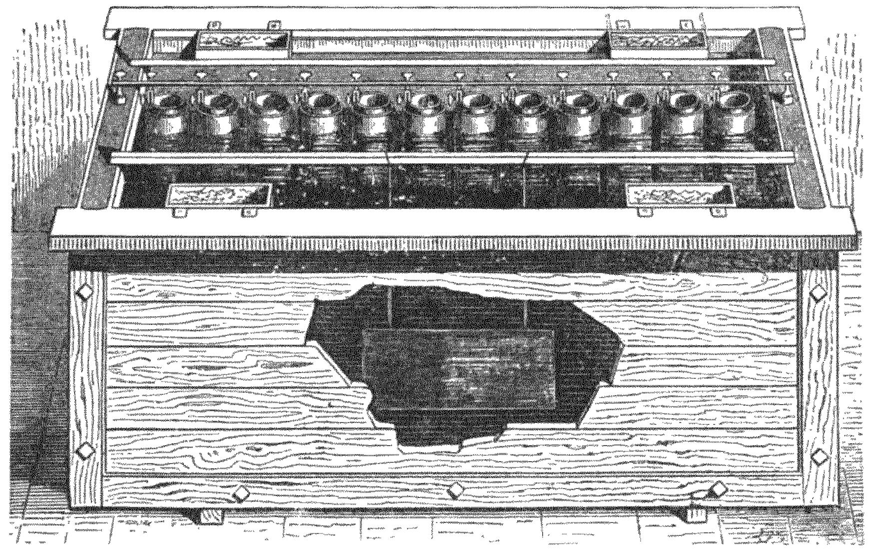


Fig. 125.

mit Kupfervitriol gefüllte Beutelchen aus Segeltuch oder Leinwand wird der Kupfergehalt ergänzt.

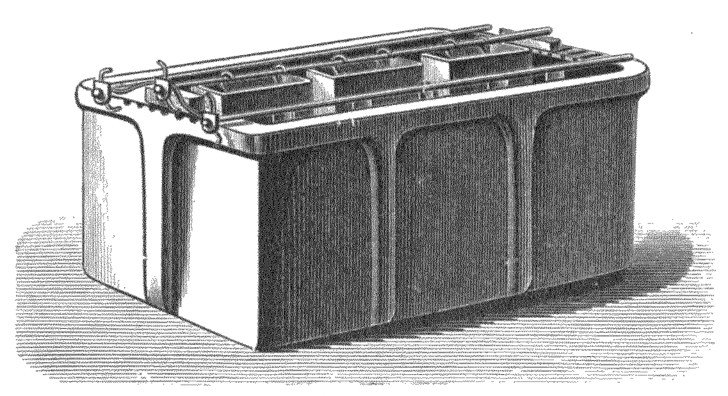


Fig. 126.

Grössere Apparate. Für den geschäftsmässigen galvanoplastischen Betrieb dienen grössere Apparate, deren Form und innere Anordnung verschieden sein können. Man verwendet hierzu

grosse viereckige Wannen aus Steinzeug oder auch aus Holz, die man mit chemisch reinem Bleiblech auskleidet. In der Mitte des Troges befinden sich die porösen Tonzellen, entweder von runder oder von rechteckiger Form, welche die Zinkzylinder oder die gegossenen Zinkplatten enthalten. Die französische Form des Zellenapparates ist durch Fig. 125 veranschaulicht.

Die runden Diaphragmen, welche die Zinkzylinder enthalten, sind in der Mitte des Troges in einer Reihe angeordnet und jeder Zinkzylinder ist durch eine Klemme an die gemeinsame Leitungsstange angeschlossen; letztere ist wiederum durch Klemmschrauben mit zwei breiten, über die Schmalseiten der Wanne gelegten blanken Kupferstreifen verbunden, auf welche die Leitungsstangen, die zum Anhängen der abzuformenden Objekte dienen, gelegt werden und die dadurch mit den Zinkzylindern in metallischen Kontakt kommen.

Zweckmässiger ist die deutsche Form, bei welcher rechteckige lange und schmale Tonzellen von einer der Flüssigkeitssäule entsprechend grösseren Höhe zur Verwendung kommen, wie dies Fig. 126 in der einfachsten Anordnung zeigt.

Über die Wanne sind drei Leitungsstangen gelegt, die untereinander durch Klemmschrauben und Kupferdraht verbunden sind; an der mittelsten, über den Tonzellen liegenden Leitungsstange werden die Zinkplatten mittels eines Hakens angehängt, während die zwei äusseren Stangen zur Aufnahme der abzuformenden Gegenstände dienen.

Die Grösse der Zinkflächen im einfachen Apparate muss ungefähr den abzuformenden Flächen gleich sein, wenn man, wie dies nur zu empfehlen ist, eine sehr verdünnte Schwefelsäure (1:30) für die Füllung der Zellen anwendet.

Das Kupferbad für den Zellenapparat besteht aus einer Lösung von 19 bis 20 kg reinem eisenfreien Kupfervitriol für 100 Liter Bad, der man etwa 1½ bis 2 kg arsenfreie Schwefelsäure von 66° Bé zusetzt.

Es ist nicht üblich, dem für graphische Zwecke dienenden Kupferbade eine grössere als die angegebene Menge Schwefelsäure zuzusetzen; denn es diffundiert immer von der Flüssigkeit in den Tonzellen Säure in das Bad und erhöht somit allmählich den Säuregehalt desselben. Ist die Strombildung durch Ansäuern des Wassers in den Tonzellen eingeleitet, so bedürfte es zur Fortentwickelung des Stromes eigentlich keines weiteren Säurezusatzes für die Zellen, da der bei der Zersetzung des Kupfervitriols entstehende Säurerest

zum Zinke der Zellen wandert und neue Zinkjonen in Lösung bringt; es würde auf diese Weise auch eine Diffusion von Säure aus den Zellen in das Bad vermieden und nur die gebildete Zinksulfatlösung könnte ins Kupferbad diffundieren. Es zeigt sich aber, dass ohne zeitweilige Zugabe von etwas Schwefelsäure zu der Zellenlösung der Niederschlagsprozess äusserst langsam verläuft, wie es für die Clichéfabrikation nicht erwünscht ist.

Es kann daher vorkommen, dass nach einer langen Betriebsdauer des Kupferbades dieses zu viel Säure enthält und die Entfernung eines Teiles derselben sich nötig macht. Zu diesem Zwecke wurde früher das Bad mit Schlämmkreide versetzt und der gebildete Gips abfiltriert; dieses Verfahren ist nicht empfehlenswert, da Gips in Wasser nicht ganz unlöslich ist und man ersetzt den Gips besser durch kohlensaures Kupfer oder durch Kupferoxydul (Cupron). Verwendet man kohlensaures Kupfer, so empfiehlt es sich das Bad einige Zeit recht tüchtig umzurühren, besser noch abzukochen, um die Kohlensäure möglichst vollständig zu entfernen.

Durch die Diffusion von Zinksulfatlauge aus den Tonzellen wird das Bad allmählich stark mit Zinksalz angereichert und man beobachtet, dass bei einer gewissen Grenze, welche ungefähr bei 10% Zinkvitriolgehalt liegt, die Kupferniederschläge brüchig ausfallen; es muss dann das Bad durchaus erneuert werden.

Entsprechend dem niedergeschlagenen Kupfer vermindert sich der Kupfergehalt des Bades und es würde die Konzentration desselben eine so niedrige werden, dass keine brauchbaren Niederschläge mehr zu erhalten wären, wenn man nicht für einen Ersatz des Kupfers Sorge trüge. Dies geschieht durch Einhängen von durchlöcherten Kästchen aus Steingut oder Blei, die mit Kupfervitriolkrystallen gefüllt werden, ins Bad.

Da sich häufig Vorschriften finden, in denen die für ein Bad zu verwendenden Lösungen von Kupfervitriol nach ihren Volumgewichten oder nach Aräometergraden angegeben sind, lassen wir eine Tabelle folgen, aus welcher der Vitriolgehalt zu entnehmen ist:

Aräometergrade nach Baumé	Vol.-Gewicht	Lösung enthält kryst. Kupfervitriol in Prozenten
5°	1,035	5
10°	1,072	11
12°	1,088	13
15°	1,113	17

Aräometergrade nach Baumé	Vol.-Gewicht	Lösung enthält kryst. Kupfervitriol in Prozenten
16°	1,121	18
17°	1,130	19
18°	1,138	20
19°	1,147	21
20°	1,157	23
21°	1,166	24
22°	1,176	25

Stromspannung. Die wirksame Stromspannung im Zellenapparate beträgt ungefähr 0,75 Volt; ein Regulieren derselben ist dadurch möglich, dass man die Matrizen den Diaphragmen mehr nähert, oder sie mehr von ihnen entfernt. Im ersten Falle vermindert man den Widerstand des Bades, es erhöht sich demnach die Stromdichte; im zweiten Falle erhöht sich der Widerstand des Bades und die Stromdichte wird verringert.

Es lässt sich auch zur Regulierung ein Widerstand in die Leitung zwischen den Matrizen und den Zinken einschalten, statt diese durch eine Kupferleitung direkt zu verbinden. Dieses Verfahren ist zwar nicht üblich, aber sicher empfehlenswert.

Im Grossbetriebe finden die Zellenapparate nur selten noch Anwendung, wenigstens nicht zur fabrikmässigen Herstellung von Galvanos; wohl aber werden sie noch hier und dort zur Reproduktion sehr stark reliefierter künstlerischer Objekte, um diese möglichst gleichmässig und recht langsam mit Kupfer überwachsen zu lassen, benutzt und auch zur Herstellung der Schriftmatern ist ihre Anwendung noch beliebt.

2. Galvanoplastische Niederschläge durch Batterie und Dynamomaschine.

Nachdem im Vorigen gezeigt worden ist, dass ein Zellenapparat als ein in sich geschlossenes Daniell-Element zu betrachten ist, wird es nicht schwer zu begreifen, dass in ökonomischer Hinsicht die Erzeugung galvanoplastischer Niederschläge durch eine getrennte Batterie keine Vorteile bieten wird; denn hier wie dort ist die chemische Arbeit dieselbe und das bei Verwendung von Daniell- oder Bunsen-Elementen gelöste Zink bewirkt keine grössere Niederschlagsmenge Kupfer im Bade, als wenn das gleiche Quantum Zink

im Diaphragma des einfachen Apparates zur Auflösung kommt. Wohl aber bietet die Verwendung einer Batterie in mancher anderen Hinsicht grosse Vorteile.

Die Anwendung äusserer Stromquellen bedingt dasselbe Arrangement, wie solche in den Fig. 47 und 48 Seite 127 und 128 dargestellt sind; es kommen also Kupferanoden in das Bad, die mit dem Anodenpole der Batterie verbunden sind und an diesen kann sich der freiwerdende Schwefelsäurerest unter Auflösung des Kupfers zu schwefelsaurem Kupferoxyd sättigen und somit den Kupfergehalt, wenn auch nicht ganz, so doch annähernd konstant halten. Es gelangen ferner keine fremden Metallsalze in das Bad, wie es beim einfachen Apparate durch Austritt der Zinkvitriollösung aus den Tonzellen der Fall ist und welche die Bildung rauher und brüchiger Kupferniederschläge begünstigen; sondern das Bad bleibt bei Verwendung von Anoden aus chemisch reinem Kupfer stets in seiner Reinheit erhalten.

Durch die Möglichkeit, die Anoden den Waren mehr nähern oder sie mehr von denselben entfernen zu können, lässt sich ebenfalls eine Stromregulierung in gewissen Grenzen vornehmen, der Hauptvorteil liegt aber darin, dass man durch Einschaltung eines Stromregulators die Stromstärke, die nach der verschiedenen Art der Formen verschieden erfordert wird, ganz in seine Gewalt bekommt.

Für die ohne Mitwirkung des Kopfes mechanisch arbeitenden Leute ist die verständnisvolle Stromregulierung das enfant terrible des Verfahrens mit getrennter Stromquelle, und um so mehr deshalb, weil in Hand- und Lehrbüchern der Galvanoplastik sich wenig hierüber angegeben findet, auch nicht viel sich angeben lässt, denn die einzelnen Fälle erfordern eine verschiedene Behandlung; und wollte man alle einzelnen Fälle beschreiben, so wäre es immer noch fraglich, ob der nicht ferme Galvanoplastiker den für ihn passenden Fall herauszufinden vermöchte. Der denkende Galvanoplastiker findet sich leicht mit der Stromregulierung zurecht, er findet hierbei Anregung zu eigenen Beobachtungen und wir haben die Erfahrung gemacht, dass wirklich geschulte Galvanoplastiker dem Verfahren mit getrennter Stromquelle den Vorzug geben, während die halbgewalkten Galvanoplastiker nur vom einfachen Apparate etwas wissen wollten.

a. Niederschläge durch Batterie.

Die Elemente. Die hierzu beliebtesten Elemente sind die S. 64 beschriebenen Daniell-Elemente, welche eine Spannung von ungefähr 1 Volt liefern. Da das gewöhnliche, stark saure Kupferbad für Galvanoplastik zur Herstellung guter Niederschläge eine elektromotorische Kraft von nur 0,5—1,0 Volt erfordert, so wird man die Elemente auf Stromquantum (Fig. 20, S. 78) nebeneinander schalten, und nur in den Fällen, wo die besondere Art der Formen oder eine besondere Zusammensetzung des Bades, einen stärker gespannten Strom erfordert, zwei Elemente oder mehr auf Spannung hintereinander schalten und etwaigen Überschuss durch Vermittelung des Stromregulators oder durch Einhängen grösserer Niederschlags-Flächen unschädlich machen.

Wir haben uns mit mehr Vorteil der Bunsen-Elemente und der Meidinger-Elemente bedient, da das Beschlagen der Zinke mit Kupfer bei den Daniell-Elementen eine öftere Reinigung der Zinke erforderlich macht, wenn man nicht den Prozess sehr verlangsamt oder ganz unterbrochen sehen will; die Bunsen-Elemente brauchen nur auf Quantum geschaltet zu werden, da ihre elektromotorische Kraft bedeutend höher ist. Allerdings sind die Unterhaltungskosten auch höhere als die der Daniell-Elemente, wenigstens dann, wenn man zur Füllung Salpetersäure verwendet; sehr vorteilhaft und billig werden aber diese Elemente arbeiten, wenn man sie mit unserer löslichen Chromeisenverbindung (S. 69) füllt. Die lange Konstanz der Meidinger-Elemente lässt diese für einen kontinuierlichen galvanoplastischen Betrieb eigentlich als die allergeeignetsten erscheinen, man muss aber wegen ihrer geringen Stromstärke eine ziemlich grosse Anzahl derselben verwenden.

Alles bei den „Galvanischen Einrichtungen im besonderen", Seite 119—150 betreffs der Stromleitung, Stromregulatoren, Leitungsstangen, Anoden u. s. w. Angeführte gilt auch für die Einrichtungen zum galvanoplastischen Kupferniederschlag mit Batterie.

b. Niederschläge mit Dynamomaschine.

Die Vervollkommnung der Dynamomaschinen ist auch der gewerblichen Ausübung der Galvanoplastik zu gute gekommen und es können jetzt Aufgaben gelöst werden in einer ungleich kürzeren Zeit und mit ungleich grösserer Bequemlichkeit als im Zellenapparate, ohne die üblen Dämpfe, wie sie sich beim Grossbetrieb mit einfachen Apparaten höchst lästig fühlbar machten, mit in Kauf nehmen

zu müssen. Der Betrieb galvanoplastischer Anstalten durch Dynamomaschine ist entschieden der vorteilhafteste und dass dem so ist, beweist, dass heute keine galvanoplastische Anstalt von Bedeutung ohne Dynamo arbeitet; wir zweifeln nicht, dass auch die Anstalten, resp. Galvanoplastiker, die aus anhänglicher Liebe zum Alten und Bestehenden oder aus Furcht vor Neuerungen überhaupt noch mit den einfachen Apparaten ausschliesslich arbeiten, gezwungen werden, zum Dynamo-Betriebe überzugehen, wenn sie mit der Konkurrenz bezüglich Billigkeit und Schnelligkeit der Ausführung Schritt halten wollen.

Dynamos. Es werden vorteilhaft Dynamos verwendet, die ein grosses Stromquantum bei einer Klemmenspannung von 2 bis höchstens 3 V. Spannung liefern, falls nicht die Dynamo zum Betriebe der Schnellgalvanoplastik, für welche Dynamos von 5—8 Volt Klemmenspannung erforderlich sind, dienen soll. Für das alte langsame Verfahren, bei welchem die Niederschläge für graphische Zwecke in 5—6 Stunden erzeugt werden, genügt eine Klemmenspannung von 2 Volt für die Parallelschaltung der Bäder. Sollen aber gleichzeitig von der Dynamo eine oder mehrere Akkumulatorenzellen geladen werden, welche die Stromlieferung für das Bad während des Stillstandes der Dampfmaschine in den Arbeitspausen oder zur Fertigstellung der Niederschläge nach Feierabend zu übernehmen haben, so muss die Klemmenspannung bei parallel geschalteten Zellen 3 Volt, bei hintereinander geschalteten Zellen proportional der Zahl derselben entsprechend höher sein.

Es kann auch der Fall eintreten, dass in einer galvanoplastischen Anstalt für die Niederschläge Ströme sehr verschiedener Spannung erforderlich sind. Für die Kupferniederschläge nach dem langsamen Verfahren soll z. B. eine grosse Stromstärke mit 1 bis 1,5 Volt zur Verfügung sein, während für ein Schnellgalvanoplastikbad ein Strom von 6 Volt gleichzeitig gebraucht wird. Wollte man eine Dynamo von 6 Volt Klemmenspannung verwenden, so müsste vor den Bädern mit niedrigem Spannungsbedarf der Überschuss der Spannung durch Widerstände vernichtet werden, falls es nicht angängig sein sollte, diese Bäder in Serie zu schalten (s. später). Die Vernichtung der Spannung ist aber unwirtschaftlich und es kann für solchen Fall nur zur Verwendung von 2 Dynamos mit entsprechend verschiedener Klemmenspannung geraten werden. Zweckmässig verbindet man beide Dynamos mit einem Elektromotor, wenn die Anstalt an das Netz einer Zentrale angeschlossen ist und bildet die Konstruktion derart aus, dass die-

jenige Dynamo, welche vielleicht nur zeitweilig gebraucht wird, leicht abgekuppelt werden kann.

Fig. 127 zeigt ein solches von der Firma Dr. G. Langbein & Co. für die Reichsdruckerei gebautes Doppelaggregat, dessen grössere Dynamo eine Leistung von 1000 Amper und 2,5 Volt gibt, während die kleinere Dynamo 250 Amper 6 Volt leistet.

Entsprechend den Quantitätsströmen ist für genügend starke Stromleitungen Sorge zu tragen, um Stromverlust durch Widerstand in der Leitung zu verhindern. Wir müssen zur Vermeidung von Wiederholungen auch hier auf das bei den „Galvanischen Einrichtungen" Seite 137 Gesagte verweisen, da alle dort gegebenen Vorschriften auch für den Galvanoplastikprozess massgebend sind.

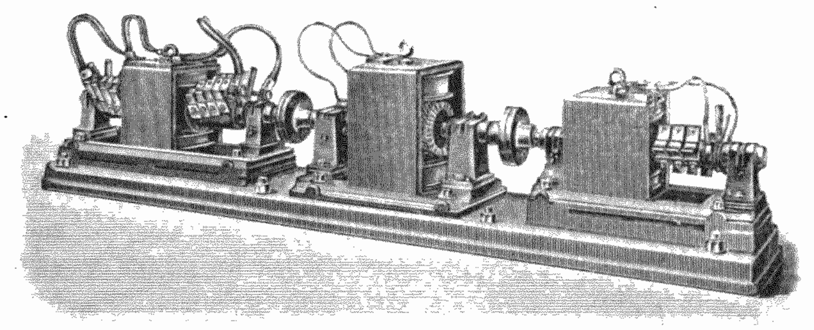


Fig. 127.

Schaltung der Bäder. Man wird bei Parallelschaltung der Bäder (Seite 156) jedes Bad mit einem Regulator und Amperemeter versehen und für mehrere Bäder einen gemeinschaftlichen Voltmeter mit Umschalter in Verwendung nehmen können. Sind die Bäder ganz gleicher Zusammensetzung und hält man die Elektrodenentfernungen in allen Bädern gleich, so genügt die Stromregulierung durch den Nebenschlussregulator der Dynamo.

Für den Galvanoplastikbetrieb kann u. U. die Hintereinanderschaltung der Bäder vorteilhaft sein, in welchem Falle natürlich eine Dynamo von entsprechend höherer Spannung zur Verwendung kommen muss, falls nicht eine schon vorhandene Dynamo mit höherer Klemmenspannung zur Serienschaltung der Galvanoplastikbäder etwa zwingt, um auf diese Weise eine rationelle Arbeitsweise zu ermöglichen.

Die Hintereinanderschaltung der Bäder setzt voraus, dass in allen Bädern die Kathoden-(Waren-)Flächen gleich gross oder

wenigstens annähernd gleich gross sind. Man schaltet die Bäder hintereinander, oder in Serie, wenn man die Anoden des ersten Bades mit dem + Pole der Dynamomaschine, die Kathoden des ersten mit den Anoden des zweiten Bades, die Kathoden des zweiten Bades mit den Anoden des dritten Bades u. s. f. metallisch verbindet und den Strom von den Kathoden des letzten Bades zum — Pole der Dynamo zurückführt (Fig. 68).

Bei dieser reinen Serienschaltung verteilt sich die Klemmenspannung auf alle vorhandenen Bäder gleichmässig derart, dass bei 4 in Serie geschalteten Bädern und einer Klemmenspannung von 4 Volt in jedem Bade 1 Volt Spannung vorhanden ist, wenn man den Leitungswiderstand unberücksichtigt lässt. Es lässt sich demnach leicht berechnen, wie viele Bäder hintereinander geschaltet werden müssen, um eine gegebene Klemmenspannung auszunutzen, wenn die für ein Bad erforderliche Spannung bekannt ist.

Es sei z. B. eine Dynamo mit 6 Volt Klemmenspannung vorhanden und die erforderliche Spannung für ein Bad sei 1,5 Volt, so müssen 4 Bäder hintereinander geschaltet werden, da sie $1{,}5 \times 4 = 6$ Volt erfordern; wäre die Spannung für ein Bad nur 1 Volt, so müssten 6 Bäder in Serie geschaltet werden, oder aber es müsste, falls weniger Bäder in Serie geschaltet werden sollen, die Klemmenspannung der Dynamo durch den Nebenschlussregulator entsprechend herunter reguliert werden.

Ausser der reinen Serienschaltung lässt sich noch eine gemischte Schaltung, auch Gruppenschaltung genannt, die aus Parallel- und Serienschaltung kombiniert ist, ausführen. Dies geschieht dadurch, dass man eine Anzahl Bäder zu einer Gruppe in Parallelschaltung vereinigt und mehrere solcher Gruppen hintereinander schaltet.

Der Vorteil, den diese gemischte Schaltung für grosse galvanoplastische Anstalten bietet, ist folgender:

Bei der reinen Serienschaltung müssen in allen Bädern gleich grosse Elektrodenflächen vorhanden sein; wird einem Bade fertige Ware, also galvanoplastisch überzogene Matrizen, entnommen, so ändern sich die Stromverhältnisse solange, bis an Stelle der herausgenommenen, neue Flächen gleicher Grösse ins Bad gehängt sind. Häufig ist dies nicht sofort ausführbar, woraus sich Unregelmässigkeiten im Betrieb ergeben. Hat man dagegen die Bäder nach der in Fig. 128 dargestellten Art in Gruppenschaltung verbunden, so genügt es, wenn nur die Kathodenflächen jeder der parallel geschal-

teten Gruppen gleich oder annähernd gleich gross sind, wobei es ganz irrelevant ist, ob ein Bad einer Gruppe überhaupt nicht mit Kathoden besetzt ist, sofern nur obige Bedingung erfüllt ist.

Zum Ausgleich etwa vorkommender Verschiedenheit der Badspannung in den einzelnen Gruppen empfiehlt es sich, zu einer jeden Gruppe einen Stromregulator in Nebenschluss zu schalten.

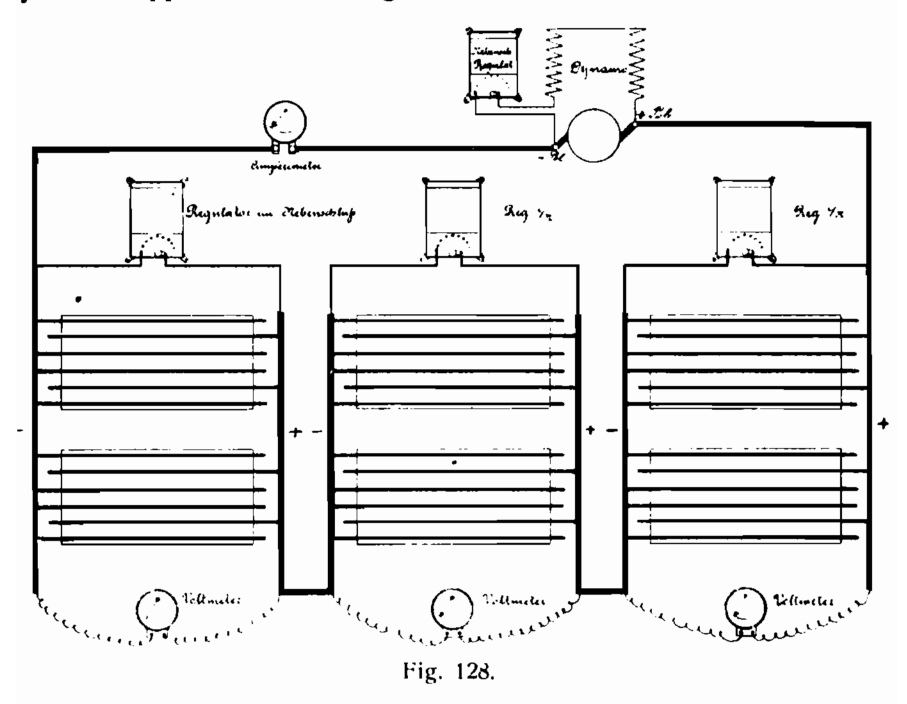


Fig. 128.

Während bei der Parallelschaltung der Bäder die Spannung der Dynamo der erforderlichen Spannung eines Bades entspricht, die Stromstärke aber sich aus der Summe aller in den verschiedenen Bädern vorhandenen Kathoden berechnet, ist bei der Serienschaltung für die Stromstärke nur die Gesamt-Kathodenfläche eines Bades massgebend, dahingegen sich die Maschinenspannung aus der Summe der Spannungen der einzelnen Bäder ergibt. Bei der gemischten Schaltung berechnet sich die erforderliche Klemmenspannung aus der Anzahl der hintereinander geschalteten Bädergruppen, die Stromstärke dagegen aus der Gesamt-Kathodenfläche von nur einer Gruppe.

Zur Erläuterung mögen folgende Beispiele dienen: Parallel geschaltet seien 3 Bäder, jedes mit 100 qdcm Kathodenfläche, die Spannung für ein Bad sei 1,5 Volt. Demnach ist in den 3 Bädern

$100 \times 3 = 300$ qdcm Kathodenfläche und wenn z. B. ein qdcm 2 Amper erfordert, so gebrauchen alle 3 Bäder $300 \times 2 = 600$ Amper. Die Leistung der Dynamo muss also 600 Amper bei 1,5 Volt Klemmenspannung sein und man wird letztere aus praktischen Gründen zu 2 Volt wählen.

Hintereinander geschaltet seien 4 Bäder, jedes mit 100 qdcm Kathodenfläche besetzt; die Badspannung sei 1,25 Volt, die Stromdichte 2 Amper. Es werden demnach erfordert $100 \times 2 = 200$ Amper und $1{,}25 \times 4 = 5$ Volt.

Gemischt geschaltet seien 9 Bäder in 3 Badgruppen von je 3 Bädern, welche letztere untereinander parallel geschaltet sind; die 3 Gruppen sind hintereinander geschaltet. Jede Gruppe habe 300 qdcm Kathodenfläche, die Badspannung sei wiederum 1,25 Volt und die Stromdichte 2 Amper. Es sind dann erforderlich $300 \times 2 = 600$ Amper und $1{,}25 \times 3 = 3{,}75$ Volt, also praktisch 4 Volt Klemmenspannung.

c. Kombinierter Betrieb mit Dynamo und Akkumulatoren.

Wenn, wie es oft in den nach dem langsamen Niederschlagsverfahren eingerichteten galvanoplastischen Anstalten der Fall ist, die Fertigstellung der Galvanos pressiert, so muss die Nachtarbeit zur Hilfe genommen werden. Wenn nicht die Dynamo mit einem von einer elektrischen Zentrale gespeisten Elektromotor betrieben wird, so wird man darauf angewiesen sein, entweder einen Zellenapparat für die Nachtarbeit zu benutzen oder das Bad von Akkumulatoren zu speisen.

Für den galvanoplastischen Kupferniederschlag ist ein unterbrochener Betrieb recht nachteilig, denn es haftet der nach einer Stromunterbrechung erfolgende weitere Niederschlag schlecht auf dem vorher gebildeten, es treten leicht Blasen auf, oder der Niederschlag schält sich ab. Der Hauptzweck des Akkumulators besteht also auch darin, dass er gestattet, die Betriebspausen über Frühstück, Mittag und Vesper, während welcher meistens die Dampfmaschinen still gestellt werden, für den Niederschlag zu benutzen, die am späten Nachmittag eingehängten Matrizen nach Feierabend noch zu vollenden, somit die Produktion zu vergrössern.

Um Wiederholungen zu vermeiden müssen wir hier auf die Seite 167 u. ff. befindliche Besprechung betreffs eines kombinierten Betriebes mit Dynamo und Akkumulator verweisen.

Für die Kupfergalvanoplastik nach dem langsamen Verfahren bedarf man meistens nur einer Akkumulatorenzelle von genügender Kapazität, um die Stromlieferung für 2 bis 3 Stunden übernehmen zu können. Man wird diese Zelle von der Dynamo gleichzeitig mit laden, während die Dynamo direkt auf's Bad arbeitet; hierzu ist eine Klemmenspannung der Dynamo von 3 Volt erforderlich.

Müssen mehrere Zellen geladen werden, so wird je nach der Leistung der vorhandenen Dynamo zu entscheiden sein, ob die Zellen in Parallelschaltung oder in Serienschaltung zu laden sind. Wird von den Akkumulatoren eine sehr hohe Leistung und für längere Zeit verlangt, so wird es sich empfehlen, zum Laden derselben eine besondere Dynamo zu verwenden. (Siehe auch Doppelaggregate Seite 497.)

Die Kupferbäder für galvanoplastische Niederschläge mit getrennter Stromquelle. Die existierenden Vorschriften zeigen eine sehr grosse Verschiedenheit in der Zusammensetzung des Bades. Von einigen Autoren ist eine Kupferlösung von 18° Bé., die durch Zusetzen von konzentrierter reiner Schwefelsäure auf 22° Bé. gebracht wird, empfohlen, andere vermehren die Schwere des Bades durch Schwefelsäure bis auf 25° Bé., wieder andere schreiben einen Zusatz von 3—7 % Schwefelsäure vor.

Eine allgemeine Vorschrift, die für alle Fälle passt, lässt sich unseres Erachtens schwer geben, denn je nach der Stromstärke, die man zur Verfügung hat, nach der Beschaffenheit der Formen, Entfernung der Anoden von den Waren wird der Schwefelsäurezusatz und die Konzentration der Vitriollösung eine verschiedene sein können. Dieser Zusatz von Schwefelsäure bezweckt einmal das Bad leitungsfähiger und, im richtigen Verhältnisse angewendet, den Niederschlag elastischer und ebener zu machen, die Brüchigkeit desselben und eine grobkörnige Struktur, die unter gewissen Verhältnissen eintritt, zu vermeiden.

Sodann aber ist die Funktion der Schwefelsäure die, die primäre Zersetzung des Kupfervitriols zu verhindern und die Abscheidung des Kupfers auf sekundärem Wege zu bewirken. Wie auf Seite 47 erläutert wurde dissociieren sich Säuren, Basen und Salze in wässeriger Lösung und nur Substanzen, welche sich in wässeriger Lösung dissociieren sind Leiter des elektrischen Stromes und zwar desto bessere, je grösser ihr Dissociationsvermögen ist. Die verdünnte Schwefelsäure ist sehr stark dissociiert und übernimmt daher in weit höherem Grade die Stromleitung als die weniger stark

dissociierte Vitriollösung; infolgedessen wandert das Katjon der Schwefelsäure, die Wasserstoffjonen, an die Kathode und bewirken die Zersetzung des Kupfervitriols unter Ausscheidung einer äquivalenten Menge Kupfer auf der Kathode.

Wir befinden uns im Widerspruch mit denjenigen Autoren, welche grosse Zusätze von Schwefelsäure zum Bade empfehlen, und haben hiervon nur einen Vorteil in wenigen Fällen finden können.

Wird mit Batterie niedergeschlagen, so kann aus ökonomischen Gründen etwas mehr Schwefelsäure dem Bade zugesetzt werden als bei Anwendung des Stromes einer dynamo-elelektrischen Maschine. Folgende Zusammensetzung fanden wir für die meisten Fälle, sowohl zum Reproduzieren flacher, wie auch tiefer Formen ganz vorzüglich geeignet:

Kupfervitriollösung von 19½° Bé. 100 l
Schwefelsäure, arsenfrei, von 66° Bé. 2 bis 3 kg.

Die Herstellung des Bades erfolgt durch Lösung von 22 kg eisenfreiem Kupfervitriol in reinem warmen Wasser bis zu 100 l Bad, dem man die abgewogene Menge Schwefelsäure allmählich und unter Umrühren, um ein Spritzen zu vermeiden, zusetzt. Man kann in diesem Bade bei der Normaltemperatur von 15° C. mit Stromdichten bis zu 2 Amper arbeiten. Wird das Bad bewegt, so kann die Stromdichte bis zu 3 Amper betragen.

Eigenschaften des niedergeschlagenen Kupfers. Hinsichtlich der Elastizität, Festigkeit und Härte der galvanoplastischen Kupferniederschläge ermittelte v. Hübl, dass Kupfer von grosser Zähigkeit, jedoch geringerer Härte und Festigkeit aus einer 20%igen Lösung bei 2—3 Amp. niedergeschlagen wird.

Für Kupferdruckplatten wurde eine 20%ige Lösung, die mit 3% Schwefelsäure versetzt war und eine Stromdichte von 1,3 Amp. als am geeignetsten befunden.

Förster und Seidel wiesen nach, dass die Temperatur des Elektrolyten die mechanischen Eigenschaften des Kupfers wesentlich beeinflusst. Bei den Untersuchungen Förster's wurde bei einer kathodischen Stromdichte von 1 Amp. in einem aus 125 g Kupfervitriol und 50 g Schwefelsäure im Liter bestehenden Elektrolyten Kupfer erhalten, welches je nach der Temperatur des Elektrolyten ganz verschiedene Festigkeit und Zähigkeit besass und zwar

Temperatur des Elektrolyten	Mittlere Bad-Spannung	Festigkeit (Reisslänge) in km	Zähigkeit (Bruchdehnung) in %
20°	0,32 Volt	2,15	9,12
40°	0,25 „	2,67	26,00
60°	0,20 „	2,69	13,5

Hieraus ergibt sich, dass die Zähigkeit bei 40° C. am grössten war, mit Erhöhung der Temperatur aber wieder abnahm, während die Festigkeit noch um ein weniges zunahm.

Von Einfluss auf die Struktur der Niederschläge ist auch die Beschaffenheit, d. h. die Zusammensetzung des Elektrolyten. Förster versetzte den bei den vorigen Versuchen benutzten Elektrolyten mit einer dem Kupfersulfat äquivalenten Menge Natriumsulfat und erhielt Kupfer mit folgenden Werten.

Temperatur	Festigkeit in km	Zähigkeit in %
20°	2,46	15,2
40°	1,96	10,82

Es zeigte sich also, dass eine höhere Temperatur sowohl die Festigkeit als auch die Zähigkeit ungünstig beeinflusste.

Stromverhältnisse. Für die Erzielung eines dichten, kohärenten und elastischen Niederschlages im sauren Kupferbade ist es in erster Linie erforderlich, die Stromstärke in richtiges Verhältnis zu der Niederschlagsfläche zu bringen, und dies gilt sowohl für den Niederschlag im einfachen Apparate, wie auch für den Niederschlag, der durch eine äussere Stromquelle erzeugt wird.

Je stärker die Schwefelsäure in den Tonzellen des einfachen Apparates ist, desto rapider ist ihre Einwirkung auf die Zinkplatten und desto schneller schlägt sich das Kupfer auf den Formen nieder; ist die Zinkfläche der Tonzellen im Verhältnis zur Oberfläche der Formen eine sehr grosse, so erfolgt der Kupferniederschlag ebenfalls entsprechend schneller. Die rapide Kupferabscheidung muss aber vornehmlich vermieden werden, wenn man Niederschläge von wünschenswerten Eigenschaften erhalten will, denn ein zu schnell getriebener Kupferniederschlag fällt unzusammenhängend, undicht, häufig blasig und bei sehr starker Stromwirkung sogar pulverig aus.

Die Farbe des Niederschlages gibt ein gewisses Kriterium für die Güte desselben; eine rotbraune Farbe spricht für ungeeigneten Niederschlag, während bei schöner Rosafarbe auf einen guten brauchbaren Niederschlag zu rechnen ist.

Wir haben weiter oben die für die Füllung der Tonzellen anzuwendende Säure von einer Verdünnung im Verhältnisse von 1 T. konz. Schwefelsäure 66° Bé zu 30 T. Wasser angegeben, und setzt diese Verdünnung voraus, dass die Zinkfläche der Matrizenfläche ungefähr gleich ist; ist die Zinkfläche kleiner, so wird man die Säure stärker machen können, ist sie grösser als die Warenfläche, so kann noch mehr verdünnt werden. Wenn man sich vom fortschreitenden Resultate des Niederschlages und von der Farbe leiten lässt, so ist die richtige Konzentration der Säure der Tonzellen leicht zu konstatieren.

Für den Kupferniederschlag mit getrennter Stromquelle (Batterie oder Dynamo) gilt bezüglich der Stromstärke dasselbe. Diese muss durch den Stromregulator auf das geeignete Mass gebracht werden, welches einen verhältnismässig raschen Niederschlag erlaubt, ohne der Güte desselben Einhalt zu tun.

Je nach der Zusammensetzung des Bades entspricht demselben eine bestimmte Minimal- und Maximal-Stromdichte, welche nicht überschritten werden dürfen, wenn brauchbare Niederschläge erhalten werden sollen. Hierbei zeigt sich aber ein Unterschied, je nachdem ob das Bad in Ruhe oder in Bewegung befindlich ist. v. Hübl erhielt folgende Resultate:

Kupfervitriollösung	Minimum und Maximum der Stromdichte pro qdcm	
	Bad in Ruhe	Bad in Bewegung
15 % ig, ohne Säurezusatz	2,6—3,9 Amper	3,9—5,2 Amper
15 % ig, mit 6 % Schwefelsäure	1,5—2,3 „	2,3—3,0 „
20 % ig, ohne Säurezusatz	3,4—5,1 „	5,1—6,8 „
20 % ig, mit 6 % Schwefelsäure	2,0—3,0 „	3,0—4,0 „

Betreffs des Schwefelsäurezusatzes wurde konstatiert, dass ein Unterschied in der Textur des Niederschlages nicht wahrnehmbar war, wenn der Säurezusatz zwischen 2 und 8 % schwankte.

Die geeignetste Stromdichte zur Erzielung guter Niederschläge ist bei dem in Ruhe befindlichen Bade nach der Zusammensetzung auf Seite 502 für langsamen Niederschlag 1 bis 2 Amper, bei bewegtem Bade 2 bis 3 Amper pro qdcm Matrizenfläche. Für die Schnellgalvanoplastik-Bäder werden die Stromdichten später angegeben werden.

Da für die gewöhnlichen, stark sauren Kupferbäder eine Stromspannung erforderlich ist, die von ½ bis höchstens 1½ Volt

variiert, so wird man die kräftigen Bunsen-Elemente nebeneinander schalten, die schwächeren Daniell- oder Lallande-Elemente dagegen je zu zwei, Meidinger-Elemente je zu 3 hintereinander schalten und von solchen Gruppen so viele nebeneinander auf Stromquantum verbinden (s. S. 79), dass die wirksame Zinkfläche derselben der Oberfläche der Matrizen nahezu gleich ist. Für starksaure Bäder genügt indessen auch die Nebeneinanderschaltung der einzelnen schwächeren Elemente.

Sind die Matrizen allseitig und auch in den Tiefen mit Kupfer überzogen, so schwächt man den Strom ab, wenn sich an den Rändern der Formen ein Kupferniederschlag von pulveriger oder grobkörniger Struktur und dunkler Farbe zeigen sollte und die Befürchtung nahe liegt, dass auch das Kupfer über der Zeichnung oder Schrift pulverig ausfallen könnte. Die Abschwächung treibt man nicht weiter als nötig, jedenfalls aber so weit, dass der dunkle Niederschlag der Ränder nach dem Innern der Formenflächen zu keine weiteren Fortschritte macht. Ist aber durch zu starken Strom bereits die Ausscheidung eines pulverigen Niederschlages auf der Zeichnung vor sich gegangen, so ist der Niederschlag, wenn die Tatsache rechtzeitig bemerkt und der Strom entsprechend abgeschwächt wird, meistens noch zu retten, indem durch das nun kohärent abgelagerte Kupfer die Schichten fest miteinander verwachsen.

Beim Niederschlagen mit Dynamomaschine ist für die richtige Stromdichte nnd Stromspannung durch Regulierung mittels des Nebenschlussregulators oder event. auch mittels eines Hauptstromregulators zu sorgen.

Spröde Kupferniederschläge können ausser durch ungeeignete Zusammensetzung des Elektrolyten, ungeeignete Stromdichten, unreine Anoden (s. später) auch durch Verunreinigung des Bades mit nichtmetallischen Stoffen entstehen. Ganz besonders ungünstig wirken in dieser Beziehung gewisse organische Stoffe auf die Eigenschaften des Kupferniederschlages ein.

Förster fand, dass bei Verwendung von Aufhängebügeln für die Kathoden, welche erstere durch einen Überzug von Kautschuck in Benzol gegen den Angriff des Elektrolyten und der Luft an der Oberfläche des Bades geschützt waren, zwar glatte Kupferniederschläge von schönem sammetartigen Aussehen erhalten wurden, dass diese aber so brüchig waren, dass sie sich nicht von der Unterlage heil ablösen liessen. Der Niederschlag enthielt geringe Mengen kohlen-

stoffhaltiger Substanzen, die nur von einer partiellen Lösung des Kautschuks herrühren konnten.

v. Hübl beschreibt ebenfalls die Tatsache, brüchiges Kupfer durch Verunreinigung des Elektrolyten durch geringe Mengen von Gelatine, die bei der Herstellung von Galvanos auf heliographischen Gelatinereliefs in Lösung gegangen waren, erhalten zu haben und Verfasser hatte wiederholt zu beobachten Gelegenheit, dass Bäder in ausgebleiten Wannen, welche letztere mit einem Überzug von Asphalt und Mastix in Benzol gelöst, versehen waren, brüchiges Kupfer lieferten, wenn der Lacküberzug nicht ganz erhärtet war und er sah bei einer zufälligen Verunreinigung des Elektrolyten mit Gelatine Niederschläge sich bilden, die verästelte Krystallbildungen, ähnlich einem Bleibaume, zeigten und äusserst spröde waren.

Es ist deshalb unbedingt nötig, derartige organische Substanzen, die, wenn auch nur in Spuren gelöst werden, streng von der Berührung mit den Elektrolyten auszuschliessen.

Niederschlagsdauer. Die zur Erzielung eines Niederschlages erforderliche Zeit ist nach dem auf Seite 113 Ausgeführten ausschliesslich durch die angewendete Stromdichte bedingt. 1 Amper schlägt in der Stunde 1,18 g Kupfer nieder und man kann hieraus leicht berechnen, wie stark der Niederschlag in einer gewissen Zeit sein wird, wenn die Stromstärke bekannt ist.

Der Quadratdezimeter Kupfer von 1 mm Stärke wiegt ca. 89 g; um dieses Gewicht zu erzielen sind bei 1 Amper Stromdichte $\frac{89}{1,18} =$ 75 Stunden reichlich erforderlich. Nimmt man als Stärke eines Niederschlages 0,18 mm an, welche für alle Zwecke der graphischen Industrie genügt, so wird 1 qdcm $89 \times 0,18 = 16,02$ g wiegen und zur Ablagerung derselben werden bei 1 Amper Stromdichte $\frac{16,02}{1,18} =$ $13\frac{1}{2}$ Stunden, rund gerechnet, erforderlich sein.

Nachstehend geben wir die Niederschlagsdauer für Galvanos von 0,18 mm Stärke bei verschiedenen Stromdichten an und fügen ausserdem die Zeitdauer hinzu, die zur Bildung eines Niederschlages von 1 mm Stärke benötigt würde, sodass die Berechnung der Niederschlagszeit für eine Kupferhaut von anderer Stärke als 0,18 mm einfach durch Multiplikation der Stundenzahl in der dritten Kolonne mit der gewünschten Stärke des Kupfers auszuführen ist. Es sei bemerkt, dass bei der Preisdrückerei für fertige Galvanos oftmals die Stärke der Niederschläge 0,1 mm nicht überschreitet.

Bei einer Stromdichte von	Niederschlagsdauer für 0,18 mm Stärke des Kupfers	Der Niederschlag von 1 mm Stärke erfordert
0,5 Amper	27 Stunden	150 1/2 Stunden
0,75 „	18 „	101 1/3 „
1,0 „	13 1/2 „	75 „
1,5 „	9 „	50 „
2,0 „	6 3/4 „	37 1/2 „
2,5 „	5 1/2 „	30 „
3,0 „	4 1/2 „	25 „
4,0 „	3 2/3 „	18 3/4 „
5,0 „	2 3/4 „	15 „
6,0 „	2 1/4 „	12 1/2 „
7,0 „	2 „	10 3/4 „
8,0 „	1 7/10 „	9 2/5 „
9,0 „	1 1/2 „	8 1/3 „

Nitratbäder. Zur Abkürzung der Niederschlagsdauer sind vor einigen Jahren Bäder empfohlen worden, welche nicht mit Kupfervitriol, sondern mit salpetersaurem Kupfer bereitet sind, und welche infolge höherer Konzentration ein Arbeiten mit höheren Stromdichten vertragen; denselben wird zur weiteren Erhöhung der Leitungsfähigkeit noch Chlorammonium zugegeben. Abgesehen davon, dass der in diesen Bädern erzielte Niederschlag an Güte den in den Vitriolbädern hergestellten Niederschlägen nachsteht, machen sich auch sehr häufige Korrekturen an solchen Bädern erforderlich, weil das Bad infolge Bildung von Ammoniak leicht alkalisch wird. Angesichts der durch die Schnellgalvanoplastik ermöglichten kurzen Niederschlagsdauer ist ein Bedürfnis für die Nitratbäder nicht vorhanden.

Bewegung der Bäder. Aus der v. Hübl'schen Tabelle geht hervor, dass ein in Bewegung befindliches Kupferbad wesentlich höhere Stromdichten verträgt, daher auch entsprechend schneller arbeiten wird, als ein in Ruhe befindliches Bad. Man fand zuerst bei der elektrolytischen Kupferraffination, dass das Bad in seinen Teilen vollkommen homogen erhalten werden muss, wenn die Kupferscheidung sich tadellos vollziehen soll. Ist ein Kupferbad in Ruhe und die Niederschlagsarbeit im Gange, so findet folgender Vorgang statt. Die Flüssigkeitsschichten an den Anoden, welche durch Lösen von Kupfer spezifisch schwerer werden, haben das Bestreben, nach unten zu sinken, während die an den Kathoden kupferärmer, daher spezifisch leichter gewordenen Schichten nach der Oberfläche steigen.

Diese letzteren enthalten mehr Schwefelsäure als die unteren, daher ist ihr Widerstand geringer, ihr Leitungsvermögen folglich

grösser und es ist dies ausserdem noch dadurch vermehrt, dass die durch den Strom erwärmten Schichten ebenfalls nach oben gehen. Die Folge dieses Vorgangs wird ein ungleiches Dickenwachstum des Niederschlages sein und zwar können verschiedene Erscheinungen eintreten, welche je nach den vorliegenden Zusammensetzungen der Flüssigkeitsschichten theoretisch zu begründen sind. Ist die Entmischung des Elektrolyten nicht übermässig fortgeschritten, bestehen also hinsichtlich der Zusammensetzung der oberen und unteren Flüssigkeitsschichten keine sehr grossen Verschiedenheiten, so wird der Niederschlag sich auf den unteren und oberen Partien der Kathoden ziemlich gleichmässig bilden, jedenfalls aber wird die Dicke des Niederschlags an den unteren Partien, die in konzentriertere Kupferlösung tauchen, eher grösser sein als an den oberen Partien, und es wird diese Differenz zu gunsten der Stärke der unteren Kathodenfläche mit der zunehmenden Konzentration der unteren Flüssigkeitsschichten sich vergrössern, während das Dickenwachstum an den oberen Kathodenflächen zurückbleibt. Es kann schliesslich der Fall eintreten, dass die Konzentration der oberen Flüssigkeitsschichten so gering wird, dass die Wasserstoffjonen nicht genügend Kupfersulfat zur Zersetzung vorfinden und die Folge wird die sein, dass Wasserstoff abgeschieden wird und die Bildung eines sandigen oder schwammigen Niederschlags zu beobachten ist.

Es ist aber auch der Fall denkbar, dass ein schwach gespannter Strom den grösseren Widerstand der konzentrierten unteren Flüssigkeitsschichten nicht überwinden kann und infolgedessen seinen Weg fast ausschliesslich durch die oberen Schichten nimmt; solange als die Wasserstoffjonen genügend Kupfervitriol vorfinden und die Stromdichte gering ist, kann ein Wachstum des Niederschlags an den oberen Kathodenflächen fortschreiten, an den unteren zum Stillstande kommen.

Durch die beständige Bewegung des Bades werden die metallärmeren Schichten, die an den Kathoden Kupfer ablagerten, schnell entfernt, es werden den Kathoden metallreichere Flüssigkeitsschichten zugeführt, wie überhaupt die grösstmögliche Homogenität des Elektrolyten bewirkt und dadurch die Niederschlagsarbeit eine gleichmässige wird.

Die in Bewegung befindlichen Bäder zeigen weniger Neigung, Knospen und ähnliche rauhe Auswüchse zu bilden, und es kann daher die angewendete Stromdichte grösser sein, als bei in Ruhe befindlichen Lösungen, woraus wiederum eine schnellere Niederschlagsarbeit resultiert. Diese bei dem elektro-metallurgischen Gross-

betriebe gesammelten Erfahrungen hat sich die Galvanoplastik mit Vorteil zunutze gemacht.

Rührvorrichtungen. Die beständige Bewegung des Kupferbades lässt sich auf sehr verschiedene Art erreichen; man kann mechanische Rührvorrichtungen anbringen, oder durch Einblasen von Luft die Bewegung erzielen, oder schliesslich durch Abfluss und Zufluss der Kupferlösung die stete Bewegung bewirken.

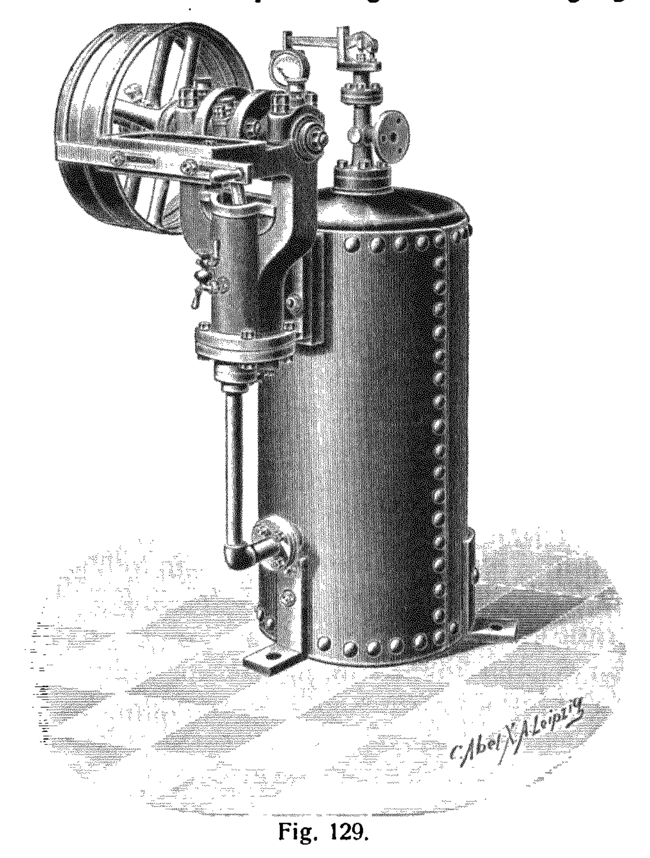


Fig. 129.

Bei Verwendung eines mechanischen Rührwerkes lässt man Rührstäbe aus Hartgummi oder Glas, welche an einer über das Bad laufenden Welle befestigt sind, zwischen den Elektroden Pendelschwingungen ausführen. Diese Bewegung der Welle vermittelt ein Hebelwerk, welches von einer Kurbelscheibe aus getrieben wird. Die Geschwindigkeit der Bewegung dieser Rührstäbe darf nicht so gross werden, dass der im Bade sich absetzende Anodenschlamm aufgerührt wird.

Besser noch kann man in die Wanne an einer Stirnseite ein durch ein Lederseil oder eine Schnur bewegtes Flügelrad aus Kupfer einbauen, wodurch eine sehr lebhafte Bewegung, wie solche für die Schnellgalvanoplastik erwünscht ist, erzielt wird.

Man hat auch die Bewegung des Elektrolyten dadurch bewerkstelligt, dass man gegossene Kupferanoden von quadratischem Querschnitte durch einen geeigneten Mechanismus um sich selbst langsam drehen liess; diese Art der Bewegung hat den Vorzug einer sehr gleichmässigen Durchmischung des Elektrolyten, ohne zu stürmisch zu sein.

Soll das Bad durch Einblasen von Luft bewegt werden, so presst man vermittels einer gut konstruierten Pumpe Luft durch perforierte Bleirohre, die sich ca. 5 cm vom Boden des Bades entfernt in horizontaler Lage angebracht befinden.

Man verwendet am besten einen kleinen Kompressor (Fig. 129) in Verbindung mit einem, mit Sicherheitsventil versehenen Windkessel und reguliert die Luftmenge, welche den perforierten Bleirohren zugeführt wird, mittels eines Hahnes oder Ventiles. Die Anzahl und die Grösse der Löcher in der Bleischlange müssen derart bemessen werden, dass die Luft auf der ganzen Rohrlänge möglichst gleichmässig austritt, dass also dadurch alle Teile des Elektrolyten gleichmässig in Bewegung gesetzt werden.

Für kleinere Bäder genügt eine gut konstruierte einfache Luftpumpe zum Eindrücken der Luft.

Die Bewegung des Bades durch Zu- und Abfluss der Lösung lässt sich auf verschiedene Weise bewerkstelligen und wird sich besonders da eignen, wo viele Kupferbäder in Tätigkeit sind. Man stellt in solchem Falle die Bäder treppenartig auf; jedes Bad hat nahe am Boden einen Abfluss aus Bleirohr (Fig. 130) welches über dem nächsten Bade über einer Verteilungsrinne oder als durchlöchertes Rohr *h* endigt. Aus dem letzten Bade ergiesst sich die Kupferlösung in ein Reservoir *E*, von dem aus sie durch eine Hartgummipumpe *i* in einen höher gelegenen Behälter *A* gedrückt wird, um von hier aus aufs neue durch die Bäder *B*, *C* und *D* zu wandern. In diesem Behälter *A* kann man nötigenfalls eine Dampfschlange aus Bleirohr anbringen, um die Temperatur zu erhöhen, falls sie im Winter zu niedrig geworden, und man kann ferner über dieses Bassin einen mit Filz bespannten Holzrahmen legen, auf den die Kupferlösung fliesst und durch den Filz filtriert.

Den grossen Vorteilen, welche die Bewegung des Elektrolyten bietet, steht ein Nachteil gegenüber, durch welchen man sich aber nicht von der Bewegung abhalten lassen soll. Während bei den in Ruhe befindlichen Bädern Staub und die sich von den Anoden ablösenden unlöslichen Teilchen zu Boden sinken und keine ungünstige Wirkung auf die Niederschlagsarbeit ausüben, bleiben dieselben bei den in Bewegung befindlichen Bädern im Elektrolyten suspendiert und es ist nicht ausgeschlossen, dass solche Teilchen in den Niederschlag hineinwachsen, und dadurch zur Bildung von Rauhheiten, (Knospen) Veranlassung geben. Überall da, wo eine solche Rauhheit entstanden ist, verstärkt sich dieselbe im Verhältnisse zu den übrigen glatten Partien der Kathode rascher und es erreichen diese Auswüchse oft bedeutende Dicke, was durchaus unerwünscht ist.

Es empfiehlt sich daher, für eine gute Reinhaltung solcher Bäder zu sorgen. Bei den durch Zu- und Abfluss bewegten Bädern sahen wir bereits, dass es leicht ist, diese vor Eintritt in den Sammelbehälter zu filtrieren; die mittels Rührwerks oder durch eingeblasene Luft bewegten Lösungen wird man zeitweilig in Ruhe absetzen lassen, die vollkommen klare Lösung abhebern, die Bodenschichten durch Filtrieren von den unlöslichen Teilen befreien. Bei Verwendung unreiner Anoden, die jedoch durchaus nicht

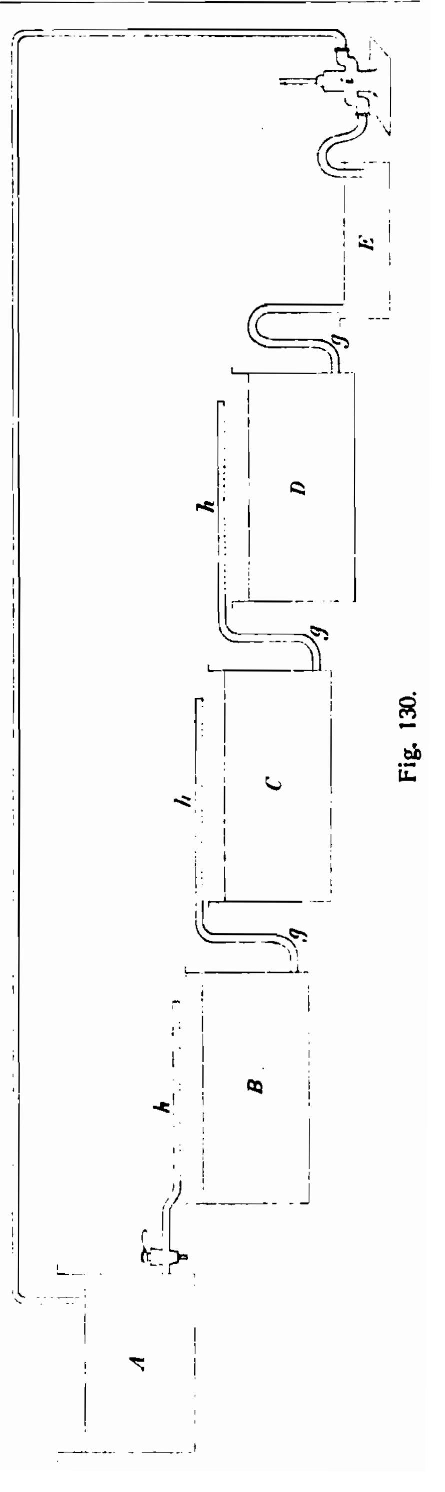


Fig. 130.

empfehlenswert ist, wird man am besten diese in einen Stoff, z. B. Nessel, einnähen, dessen Fasern durch Imprägnieren mit einer ätherischen Paraffinlösung gegen die Schwefelsäure widerstandsfähiger gemacht worden sind; wir packen sogar auch die chemisch reinen Anoden ein, um den Elektrolyten so rein wie möglich zu halten.

Anoden. Als Anoden werden ausgeglühte Bleche von reinstem Elektrolyt-Kupfer in das Bad eingehangen; unreine Anoden führen dem Bade andere metallische Bestandteile zu, die einen spröden Niederschlag bewirken können. Die beliebte Verwendung alter Kesselbleche aus Kupfer ist entschieden zu verwerfen.

Je unreiner die Kupferanoden sind, desto dunkler ist der auf denselben sich bildende Rückstand, der sich mit der Zeit als Schlamm auf dem Boden der Wannen absetzt; Anoden aus elektrolytisch niedergeschlagenem, also ganz reinem Kupfer, liefern auch einen Rückstand, der jedoch hellbraunes Aussehen hat und aus Kupferoxydul nebst metallischem Kupfer besteht. Es empfiehlt sich, die Kupferanoden der in Ruhe arbeitenden Bäder täglich durch Abbürsten von dem anhaftenden Rückstande zu befreien, um die Schlammansammlung im Bade zu verringern. Die Anoden der in Bewegung befindlichen Bäder werden, wie schon oben erwähnt, am besten in einen dichten Stoff, der die unlöslichen Abscheidungen zurückhält, eingenäht.

Gelegentlich seiner auf Seite 502 angeführten Untersuchungen stellte Förster fest, dass bei Verwendung gewöhnlichen Kupfers bei 0,3 Amper Stromdichte aus 1 Kilo Anodenkupfer bei gewöhnlicher Temperatur ca. 7,4 gr rotbrauner Anodenschlamm mit 60—70% Kupfer, z. T. in Gestalt von Kupferoxydul erhalten wurde, während bei 40° C. unter sonst gleichen Bedingungen nur 2,4 g eines hellgrauen, hauptsächlich aus Silber, Blei, Bleisulfat und Antimonverbindungen mit nur ganz geringem Kupfergehalt bestehenden Schlammes zurückblieben. Wurde die Stromdichte auf 1 Amper erhöht, so war die Menge und die Zusammensetzung des Anodenschlammes bei 20° und 40° C. die gleiche, nämlich 2,5 g auf 1 kg Anodenkupfer. Bei Steigerung der Temperatur des Elektrolyten auf 60° nahm die Menge des Anodenschlammes bedeutend zu und betrug bei 1 Amper Stromdichte ungefähr das zwanzigfache; der Schlamm enthielt neben einer geringeren Menge des oben beschriebenen hellgrauen Schlammes, grössere Mengen glänzender, wohl ausgebildeter Kupferkryställchen, die kaum aus dem gewalzten Anodenkupfer stammen können. Förster nimmt, gestützt auf analoge Beobach-

tungen Wohlwills bei der Elektrolyse salzsaurer Goldchloridlösung, an, dass in der Wärme das Anodenkupfer vermehrt einwertige Cuprojonen in die Kupferlösung entsendet, die gebildete Cuprosulfatlösung aber in Cuprisulfat (Kupfervitriol) unter Abscheidung von Kupfer nach folgender Gleichung zerfällt.

$$Cu_2\,SO_4 = Cu\,SO_4 + Cu.$$

Cuprosulfat Cuprisulfat Kupfer.

Die Oberfläche der Anoden wählt man derjenigen der Kathoden gleich, der Abstand der Anoden von den Kathoden (Matrizen) kann für flache Matrizen 5—8 cm betragen, dagegen ist zweckmässig der Abstand bei tiefen Prägungen zu vergrössern.

Wannen. Als Behälter für die sauren Kupferbäder dienen Wannen aus säurebeständigem Steinzeug oder für grössere Bäder Wannen aus Holz, welche innen mit reinem Bleiblech von 3 bis 5 mm Stärke ausgekleidet und dessen Nähte mit reinem Blei doppelt verlötet sind (siehe Seite 142). Man beachte, dass Lackanstriche schädlich wirken können, wie dies unter „Kupferniederschläge“ Seite 505 ausgeführt wurde.

Schnellgalvanoplastik. Wir haben uns bisher nur mit den Galvanoplastikbädern beschäftigt, welche bei einem Durchschnittsgehalte von 22% Kupfervitriol und 2 bis 3% Schwefelsäure bis Ende des Jahres 1899 ausschliesslich Verwendung fanden, bei denen die in praxi angewendete Stromdichte kaum mehr als 2,5 Amper betragen durfte, wenn gute Niederschläge erhalten werden sollten und bei denen die für Galvanos übliche Stärke von 0,15 bis 0,18 mm frühestens in $4^1/_2$ bis $5^1/_2$ Stunden zu erreichen war.

Das vielseitig empfundene Bedürfnis, die galvanoplastischen Niederschläge in wesentlich kürzerer Zeit in einer für die Verwendung derselben genügenden Stärke herzustellen, hat Veranlassung gegeben nach Mitteln und Wegen zu suchen, um dieses Ziel zu erreichen.

Von der Erwägung ausgehend, dass eine grössere Menge Kupfer in kurzer Zeit nur durch Anwendung höherer Stromdichten niedergeschlagen werden kann, mussten die Bedingungen erforscht werden, unter denen die Anwendung hoher Stromdichten möglich ist, ohne zur Abscheidung eines unbrauchbaren bröckligen oder pulverförmigen Niederschlages zu führen. Die v. Hübl'schen Untersuchungen hatten bereits ergeben, dass gute Niederschläge durchaus nicht an einen hohen Gehalt des Elektrolyten an Schwefel-

säure gebunden sind, sondern dass es genügt, das Kupferbad nur soweit mit Schwefelsäure anzusäuern, dass die Bildung basischer Salze vermieden werde.

Es war ferner bekannt, dass ein grosser Gehalt des Bades an Schwefelsäure die Löslichkeit des Kupfervitriols verringert, und da nur aus stark konzentrierten Vitriollösungen gute Niederschläge bei hohen Stromdichten zu erzielen sind, wurde die Reduktion des Schwefelsäuregehalts zur zwingenden Notwendigkeit.

Aber auch noch aus einem anderen Grunde dürfen die mit hohen Stromdichten arbeitenden Kupferbäder nur mit geringen Mengen Schwefelsäure versetzt werden. Wir haben oben gesehen, dass die Schwefelsäure in Wasserstoffjonen und SO_4-Jonen dissociiert ist, und dass die Wasserstoffjonen die Kupferabscheidung sekundär bewirken. Diese sekundäre Abscheidung soll durch den geringen Säurezusatz zum grössten Teile vermieden werden, es soll das Kupfer der Hauptsache nach primär zur Abscheidung gelangen, weil die Gefahr naheliegt, dass infolge des bei hohen Stromdichten beschleunigten Reduktionsvorganges Wasserstoffjonen als Wasserstoffgas an der Kathode zur Abscheidung gelangen können, dadurch aber die Veranlassung zur Bildung eines sandigen oder schwammigen Niederschlages geben.

Nach v. Hübl beteiligen sich in einer 20%igen Kupfersulfatlösung, die mit 1% Schwefelsäure versetzt ist, die Kupferlösung und die Schwefelsäure je zur Hälfte an der Stromleitung, während bei 5% Säuregehalt die Stromleitung fast ausschliesslich von den Säurejonen übernommen wird. Je geringer also der Gehalt an freier Schwefelsäure ist, desto grösser wird die Menge des primär abgelagerten Kupfers, desto geringer die Gefahr einer Wasserstoffocclusion oder einer Hydrürbildung sein.

Aber auch der geringere Gehalt an Schwefelsäure bei hohem Gehalte des Elektrolyten an Kupfervitriol genügt noch nicht allein, die durch Metallverarmung der Flüssigkeitsschichten an der Kathode verursachte Möglichkeit der Bildung schwammiger Niederschläge zu beseitigen; es muss durch eine kräftige Bewegung des Elektrolyten dafür gesorgt werden, dass die metallarmen Schichten an der Kathode beständig entfernt und durch metallreichere ersetzt werden. Dadurch wird am sichersten einer Entladung von Wasserstoffjonen an den Kathoden vorgebeugt und man erhält selbst bei sehr hohen Stromdichten kohärente Kupferniederschläge von grosser Härte und genügender Zähigkeit für die Zwecke der graphischen Gewerbe.

Dieses auf den genannten Prinzipien beruhende, im Jahre 1900 vollkommen ausgebildete Verfahren wird als Schnellgalvanoplastik bezeichnet.

Es ist klar, dass nicht eine einzige Badzusammensetzung allein Anspruch haben kann, als Schnellgalvanoplastik-Bad bezeichnet zu werden, sondern dass alle sauren Kupferbäder, welche die Niederschläge in wesentlich kürzerer Zeit liefern, als es früher möglich war, unter die Schnellgalvanoplastikbäder gerechnet werden können. Je nach dem Zwecke, dem die schnell arbeitenden Bäder dienen sollen, ist es sogar rationell, wenn ihre Zusammensetzung eine verschiedene ist, wie wir dies sogleich sehen werden.

Während flache Prägungen, z. B. von Autotypien, Holzschnitten u. A. nur einen ganz geringen Zusatz von Schwefelsäure erfordern, ist für tiefe Prägungen von Schriftsätzen ein grösserer Schwefelsäuregehalt nötig, ganz besonders dann, wenn die Schriften mit tiefem Ausschluss gesetzt sind, und zur Reproduktion stark reliefierter Formen von Kunstgegenständen ist die Schnellgalvanoplastik nur unter gewissen Beschränkungen anwendbar.

Wir wollen im folgenden 2 Zusammensetzungen von Schnellgalvanoplastikbädern anführen, die wir als Grenze nach oben und unten betrachten, ohne dass damit gesagt sein soll, dass man nicht mit Bädern grösseren oder geringeren Gehalts an Kupfervitriol und Schwefelsäure ebenfalls gute Resultate erzielen könne. Diese beiden Bäder haben sich aber in den von uns gelieferten Schnellgalvanoplastik-Anlagen durchaus bewährt und es wird kaum eine Notwendigkeit eintreten, auf andere Zusammensetzungen zuzukommen.

Für flache Prägungen von Autotypien, Holzschnitten u. s w.:

In 100 l Bad
34 kg Kupfervitriol
0,2 „ Schwefelsäure 66° Bé.

Die Lösung des Vitriols hat in der Wärme zu erfolgen.

Dieses Bad ist mit Kupfervitriol übersättigt, welcher bei gewöhnlicher Temperatur auskristallisieren würde, was unbedingt vermieden werden muss und zu welchem Zwecke das Bad auf einer Temperatur von ca. 26—28° C. beständig zu erhalten ist. Hierbei zeigt das Bad ca. 25° Bé, bei 18° C: 27° Bé.

Das Erwärmen des Bades geschieht am besten durch eine am Boden des ausgebleiten Badbehälters angeordnete Bleischlange, durch welche Dampf geleitet wird, bis das Bad die gewünschte

Temperatur zeigt. Da infolge der hohen Stromdichten eine weitere Erhöhung der Temperatur des Bades eintritt, was bei Verwendung von Wachsmatrizen nachteilig werden kann, so versieht man die Bleischlange mit einem zweiten Stutzen, um eine übermässige Temperaturerhöhung mittels Durchleiten von kaltem Wasser zu verhindern.

Grössere Bäder obiger Zusammensetzung werden über Nacht selten so stark abkühlen, dass ein Auskristallisieren von Vitriol zu erwarten ist, besonders wenn man das Bad zudeckt und vorausgesetzt, dass der Bäderraum nicht übermässig kalt ist. Die Gefahr des Auskristallisierens von Vitriol liegt nahe, wenn der Bäderraum nicht gut temperiert ist, oder wenn das Bad an einem oder mehreren sich folgenden Festtagen ausser Betrieb bleibt. In solchem Falle empfiehlt es sich das Bad am Abend vor der Betriebspause höher als sonst zu erwärmen und etwas mit Wasser zu verdünnen, wobei die Erfahrung, wie viel Wasser in einer gewissen Zeit verdampft, bald lehren wird, welche Wassermenge man zuzugeben hat. Überdeckt man zur Vorsorge noch das Bad, so wird sich dasselbe, bei Aufnahme des Betriebes ohne weiteres betriebsfertig zeigen.

Um bei den hohen Stromdichten, auf die wir noch zurückkommen, gute Niederschläge zu erhalten, ist ferner eine kräftige Bewegung des Bades erforderlich. Am gleichmässigsten erfolgt diese durch Einblasen von Luft, was die Anschaffung eines dem erforderlichen Luftquantum entsprechenden Kompressors nötig macht. Weniger gleichmässig in allen Teilen des Bades, jedoch ebenfalls mit gutem Erfolge bei vielen von uns gelieferten Anlagen ausgeführt, geschieht die Bewegung durch ein an einer Stirnseite des Badbehälters angebrachtes, mittels Schnur von einer Transmission getriebenes Flügelrad aus Kupfer. Dieses befindet sich ca. 15 cm über dem Boden des Behälters, seine Flügel sind um 45° gegen die Horizontale versetzt, so dass eine kräftige Bewegung der unteren Schichten des Bades nach oben erfolgt.

Die Stromstärke kann für dieses Bad unter Einhaltung der eben angegebenen Bedingungen bis zu 8 Amper per qdm betragen und bei ungefähr 6 cm Entfernung der Kathoden von den Anoden wird die Spannung annähernd 6 Volt sein. Im Durchschnitte lassen wir in diesem Bade mit 6 Amper per qdm arbeiten, wobei der Niederschlag in $1\frac{1}{2}$ bis $1\frac{3}{4}$ Stunden eine Stärke von 0,15 mm erreicht.

Bei Verwendung von Matrizen aus Guttapercha kann das Bad weit höher erwärmt werden als bei solchen aus Wachs, demgemäss können dann noch höhere Stromdichten als die angegebene in Arbeit

treten, wodurch sich der Niederschlag in noch weit kürzerer Zeit fertigstellen lässt; es möge aber darauf hingewiesen sein, dass es nicht zweckmässig ist, die Stromarbeit zu übertreiben, weil sich dann im Kupfer leicht Eigenschaften zeigen, die nicht erwünscht sind.

Unter Umständen kann es vorteilhaft, ja sogar notwendig sein, die graphitierten Matrizen bei abgestelltem Rührwerke oder Kompressor, also in Ruhe befindlichem Bade, und mit etwas geringerer Stromdichte mit Kupfer zugehen zu lassen und erst nachdem die Matrizen mit Kupfer überzogen sind, die Bewegung des Bades herzustellen und die Stromdichte zu erhöhen. Je nach der Grösse und Ausdehnung der galvanoplastischen Anstalt kann sich daher die Aufstellung eines kleineren, nicht mit Rührwerk versehenen Bades zur Vorverkupferung wünschenswert machen, aus welchem nach dem Zugehen mit Kupfer die Matrizen in das bewegte Bad übergeführt werden.

Es sei hier gleich bemerkt, dass das beliebte Knightsche Verfahren der Verkupferung der Matrizen mit neutraler Vitriollösung und Eisenfeilspänen bei der Schnellgalvanoplastik nicht anwendbar ist, beim Einhängen solcherweise mit Kupfer überzogener Matrizen in das Schnellbad, verbrennt gewissermassen die schwache Kupferhaut durch die hohe Stromstärke und es findet dann kein regelrechter Niederschlag mehr statt.

In einem Bade obiger Zusammensetzung ist es manchmal schwierig, bei den genannten hohen Stromdichten tadellose Galvanos von Matrizen, die von tiefen und steilen Schriftsätzen geprägt sind, zu erhalten. Die flachen Partien verkupfern zwar gut, aber das Kupfer wächst nicht in die Tiefen, infolgedessen Löcher bleiben. Durch Zugabe gewisser Substanzen, z. B. Alkohol lässt sich zwar der Übelstand etwas bessern, aber nicht ganz beseitigen, weshalb man solche Matrizen in einem Schnellbade der weiter unten angegebenen Zusammensetzung verarbeitet. Wir ziehen aber vor, solche steile Schriftsätze, besonders wenn tiefer Ausschluss verwendet wurde, in einem gewöhnlichen, stark sauren Kupferbade vorzuverkupfern und die zugegangenen Matrizen (nach ca. $^1/_2$ Stunde) ins Schnellgalvanoplastikbad überzuhängen, man ist dann ganz sicher, dass man im Galvano keine Löcher hat und die Fertigstellung des Niederschlages dauert im ganzen auch nicht länger als 2 Stunden selbst beim grössten der üblichen Formate der Matrizen.

Für tiefe Prägungen:

In 100 l Bad
26 kg Kupfervitriol
0,8 kg Schwefelsäure.

Es empfiehlt sich, nicht unter 20° C. Badwärme niederzuschlagen, wenn schon bei dieser Konzentration die Gefahr des Auskrystallisierens von Vitriol geringer ist. Zum Anwärmen und Kühlen des Elektrolyten ist ebenfalls vorteilhaft eine Bleischlange oben beschriebener Einrichtung zu verwenden und es ist für gute Bewegung des Bades zu sorgen. Wir lassen in diesem Bade gewöhnlich mit 4,5—5 Amper Stromdichte arbeiten, die Spannung beträgt dann bei 6 cm Entfernung der Anoden von den Kathoden ca. 4½ Volt, der Kupferniederschlag erreicht in 2¼ Stunde 0,15 mm, in 2¾ Stunden 0,18 mm Stärke. Es sind ohne weiteres auch höhere Stromdichten zulässig und es wird der Praktiker schnell ausfindig machen, wie weit er in dieser Beziehung gehen kann.

Tiefere Formen wachsen gut zu, besonders wenn man dem Bade pro 100 Liter nach Rudholzners Vorschlag einen Zusatz von 0,5 kg Alkohol gibt; trotzdem möchten wir empfehlen, Prägungen von sehr steilen Schriftsätzen bei tiefem Ausschlusse im gewöhnlichen sauren Kupferbade vorzuverkupfern, da dann am sichersten auch die Strahlen, die sich bei Anwendung der hohen Stromdichten zeitweilig auf der Druckseite des Galvanos bilden, vermieden bleiben.

Überall da, wo das Anwärmen des Bades mangels der dazu erforderlichen Einrichtungen nicht ausführbar ist, kann man auch von der Erwärmung absehen; die Kupfervitriollösung muss dann eine Zusammensetzung erhalten, dass auch bei der niedrigsten Temperatur des Bäderraumes kein Auskrystallisieren von Vitriol eintritt. Entsprechend dieser geringeren Konzentration muss man aber auch mit etwas geringeren Stromdichten arbeiten.

Was die Qualität des mit hohen Stromdichten bewirkten Kupferniederschlages betrifft, so ist zu bemerken, dass die Zähigkeit eine gute ist, im zweitbeschriebenem Bade grösser als im erstenwähnten; in allen Fällen ist sie für die Galvanos vollkommen ausreichend. Das Kupfer ist aber entschieden etwas härter als das aus den gewöhnlichen Bädern niedergeschlagene, wie die geringere Abnutzung beim Drucken beweist.

Die Behandlung der Schnellgalvanoplastikbäder ergibt sich aus Vorhergehendem von selbst. Einmal muss vermieden werden,

dass die Bäder bis auf eine Temperatur abkühlen, bei welcher der Vitriol nicht mehr in Lösung gehalten, sondern auskrystallisieren würde.

Sodann muss von Zeit zu Zeit die Reaktion mit rotem Kongopapier geprüft werden, welches sich deutlich blau färben muss; geschieht dies nicht, dann wäre keine oder zu wenig freie Schwefelsäure im Bade und es werden sich dann brüchige Niederschläge bilden, die man nicht mehr heil von der Matrize ablösen kann. Man setzt in diesem Falle 0,2 kg Schwefelsäure per 100 l Bad, bezw. 0,8 kg bei dem Bade für tiefe Prägungen zu.

Sehr rasch wird der Säureüberschuss bei Verwendung von Kupferplatten verbraucht, die elektrolytisch niedergeschlagen sind und ohne Umgiessen und Auswalzen als Anoden in die Bäder gehängt werden; es empfiehlt sich deshalb für Schnellgalvanoplastik unbedingt gewalzte Anoden zu verwenden. Dass solche behufs Vermeidung von Verunreinigungen des Bades durch den sich bildenden Anodenschlamm und durch Kupferkriställchen in einen dichten Stoff einzuschlagen sind, wurde bereits Seite 512 angegeben.

Besonders zu beachten ist auch, dass entsprechend den hohen Stromstärken die Matrizen mit einer Stromzuleitung von genügend grossem Querschnitte versehen werden, worauf später noch zurückgekommen wird.

Untersuchung der sauren Kupferbäder.

Das dem Bade durch den Niederschlag entzogene Kupfer wird ihm zum Teil von den Anoden wieder zugeführt, jedoch nicht ganz ersetzt, weshalb sich mit der Zeit der Kupfergehalt des Bades vermindert, der Gehalt an freier Säure erhöht. Durch Einhängen von Beuteln mit Kupfervitriol lässt sich das Kupfermanko leicht ersetzen und einen zu grossen Säureüberschuss, wenn derselbe zu Störungen Veranlassung gibt, wird man durch Zugabe von kohlensaurem Kupfer oder Cupron beseitigen.

Um aber bei solchen Korrekturen der Bäder nicht im Dunkeln zu tappen, ist es erforderlich, die jeweilige Zusammensetzung der Kupferlösung in Bezug auf den Kupfer- und Säuregehalt zu ermitteln, zu welchem Zwecke die in diesem Abschnitte beschriebenen Methoden dienen.

Die freie Säure wird bestimmt durch Titrieren der Kupferlösung mit Normal-Natronlösung und Anwendung von Kongopapier

als Indikator. Man pipettiert 10 ccm des Kupferbades in ein Becherglas, verdünnt mit der gleichen Menge destillierten Wassers, erwärmt auf 40—45° C. und fügt tropfenweise unter beständigem Umrühren aus einer Bürette Normal-Natronlösung zu, bis ein Tropfen, der im Becherglase befindlichen Lösung beim Benetzen von Kongopapier dieses nicht mehr blau färbt. Da 1 ccm Normal-Natronlösung 0,049 g freier Schwefelsäure entspricht, so ergibt sich der Gehalt des Bades an freier Schwefelsäure im Liter in Grammen ausgedrückt, wenn man die verbrauchten Kubikcentimeter Normal-Natronlösung mit 4,9 multipliziert.

Die Bestimmung des Kupfergehaltes auf titrimetrischem Wege nach der Methode von de Haën beruht auf der Umsetzung von Kupfervitriol und Jodkalium zu Kupferjodür und freiem Jod; ermittelt man die Menge des abgeschiedenen freien Jodes durch Titrieren mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natrium von bekanntem Gehalte, so ergibt sich der Gehalt an Kupfervitriol durch einfache Berechnung. Man verfährt folgendermassen: 10 ccm Kupferbad bringt man in ein Messkölbchen von $^1/_{10}$ l Inhalt, neutralisiert die freie Säure durch Zugeben von verdünnter Natronlauge, bis sich eben ein Niederschlag von bläulichem Kupferhydroxyd auszuscheiden beginnt, welcher auch bei kräftigem Umschütteln nicht verschwindet. Man gibt nun tropfenweise verdünnte Schwefelsäure zu, bis der Niederschlag eben gelöst ist, füllt das Messkölbchen bis zur Marke mit destilliertem Wasser auf und mischt durch längeres Schütteln. Von dieser Lösung pipettiert man 10 ccm in ein 100 ccm fassendes Stöpselglas (mit Glasstöpsel), gibt 10 ccm einer 10%igen Jodkaliumlösung zu, verdünnt mit etwas Wasser und lässt das verschlossene Glas ca. zehn Minuten stehen.

Hierauf setzt man aus einer Bürette von einer Zehntel-Normallösung von unterschwefligsaurem Natrium so lange unter Umrühren zu, bis ein Tropfen der im Stöpselglase befindlichen Lösung auf Stärkepapier gebracht, dieses nicht mehr bläut. Man kann auch so verfahren, wie es auf Seite 321 angegeben ist, nämlich einen kleinen Überschuss von der $^1/_{10}$ Normallösung von unterschwefligsaurem Natrium zusetzen und nach Zugabe von Stärkelösung mit $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung bis zum Eintreten der Bläuung durch Bildung von Jodstärke zurücktitrieren. Da 1 ccm Zehntel-Normallösung von unterschwefligsaurem Natrium 0,0249 g Kupfervitriol (= 0,0063 g Kupfer) entspricht, so findet man den Gehalt der Lösung an Kupfervitriol im Liter durch Multiplikation der verbrauchten Anzahl Kubikcenti-

meter Zehntel-Normallösung mit 24,9 ausgedrückt in Grammen. Eine Bedingung für die Richtigkeit des Resultates ist die, dass das Kupferbad frei ist von Eisen.

Die elektrolytische Bestimmung des Kupfers ist einfacher und wird deshalb der titrimetrischen vorgezogen. Man misst mittels Pipette 10 ccm Kupferbad ab, bringt sie in die gewogene Platinschale, setzt 2 ccm reine starke Salpetersäure zu, füllt die Schale bis 1 cm unter den Rand mit destilliertem Wasser auf und elektrolysiert mit einer Stromstärke von $ND_{100} = 1$ Amper. Die Ausfällung des Kupfers ist beendet, wenn ein schmales, über den Rand der Schale gelegtes und in die Flüssigkeit tauchendes Streifchen Platinblech nach zehn Minuten keine Spur eines Kupferniederschlages zeigt, was gewöhnlich nach $3^1/_2$ Stunden der Fall ist. Man wäscht dann ohne Stromunterbrechung (siehe Seite 296) aus, spült mit Alkohol und Äther nach und trocknet kurze Zeit im Luftbade bei 100° C. Das ermittelte Mehrgewicht der Schale mit 100 multipliziert ergibt den Gehalt an Kupfermetall in Gramm per 1 l Bad. Um den Gehalt an Kupfervitriol zu finden, ist der im Liter ermittelte Kupfergehalt mit 3,92 zu multiplizieren, oder man multipliziert den in 10 ccm Bad ermittelten Kupfergehalt mit 392.

Hat man nun den Gehalt des Bades an freier Säure und Kupfervitriol ermittelt, so ergibt eine Vergleichung mit den ursprünglich bei Herstellung des Bades vorhanden gewesenen Mengen, um wie viele Gramme im Liter Bad der Säuregehalt grösser, der Kupfervitriolgehalt kleiner geworden ist und durch eine einfache Rechnung findet man, wie viel reines trockenes kohlensaures Kupfer per Liter Lösung zuzusetzen ist, um die ursprüngliche Zusammensetzung wieder herzustellen. Für jedes im Liter mehr als ursprünglich vorhandene Gramm Schwefelsäure sind pro Liter 1,26 g kohlensaures Kupfer zuzusetzen, und je 1 g kohlensaures Kupfer erhöht den Gehalt des Bades an Kupfervitriol im Liter um 2,02 g. Unter Berücksichtigung dieser Daten ist man nun im stande zu berechnen, ob der zur Neutralisation der überschüssigen freien Säure gemachte Zusatz von kohlensaurem Kupfer auch den Kupfervitriolgehalt auf die ursprüngliche Höhe bringt oder ob und wie viel Kupfervitriol pro Liter nachzusetzen ist.

Verwendet man Bäder in denen die Lösungen zirkulieren, so wird man die Zusätze am besten in dem hochgelegenen Sammelbassin machen, in welches die Badflüssigkeit durch die Pumpe gehoben wird. Die Zusammensetzung aller dergestalt untereinander

verbundenen Bäder wird die gleiche sein und es genügt eine einzige Bestimmung der Gehalte, während in Bädern, deren Inhalt nicht zirkuliert und sich nicht mischt, für jedes Bad eine besondere Bestimmung gemacht und der berechnete Zusatz dem einzelnen Bade zugegeben werden muss.

Die Operationen in der Galvanoplastik
für graphische Zwecke.

Wir beschreiben hier zunächst diejenigen Manipulationen, welche zur Erzeugung galvanoplastischer Niederschläge für den Buch- und Illustrationsdruck dienen.

1. Herstellung der Formen (Matrizen oder Matern) in plastischem Material. Wenn nicht direkt auf ein metallisches Objekt niedergeschlagen und dann von diesem Negativ durch das galvanische Verfahren eine Kopie vom Originale hergestellt werden soll, muss man das Negativ des Originals durch Abformen des letzteren in einer plastischen Masse, die durch späteres Erhärten die Formen und Linien bis auf die feinsten Schraffierungen der Zeichnungen beibehält, herstellen. Hierzu geeignete Materialien sind Guttapercha, Wachs (Stearin u. s. w.), Gips, Leim und einige leichtflüssige Metalle.

Für das galvanoplastische Verfahren, soweit es für die graphischen Künste in Anwendung kommt und als Elektrotypie bezeichnet wird, kommt hauptsächlich die Herstellung der Matrizen oder Formen aus Guttapercha oder Wachs in Betracht.

a) Formen in Guttapercha. Für das Prägen feiner Zeichnungen eines Holzschnittes oder Kupferstiches eignet sich nur eine ganz reine Guttapercha, die durch verschiedene Reinigungsprozesse von beigemischten kleinen Holzfasern, erdigen Substanzen u. s. w., wie sie sich in der unreinen Percha finden, befreit, die mit andern Worten kornfrei präpariert ist. Je feiner die Zeichnungen und schraffierten Partien der Originale sind, desto mehr muss auf eine grosse Reinheit der Percha Gewicht gelegt werden, während wieder für manche andere Arbeiten, z. B. zum Prägen eines Schriftsatzes in Percha ein weniger reines Material genügen wird. Immer aber muss die Guttapercha ausser dem erforderlichen Grade der Reinheit noch drei Eigenschaften zeigen, wenn sie zum Abformen brauchbar sein soll, und zwar muss sie durch Erwärmen hochplastisch,

darf aber hierbei nicht klebrig werden und muss endlich rasch erhärten. Würde die erweichte Percha nicht genügend bildsam sein, so könnten die feinen Zeichnungen nicht scharf und treu abgeprägt werden, zeigte sich dieselbe im erweichten erwärmten Zustande klebrig, so würde die Ablösung der Form vom Original nicht vollkommen, wenigstens nicht ohne Verletzung der ersteren gelingen und ein zu langsames Erhärten würde schliesslich den Prägebetrieb aufhalten.

Das Erweichen der Percha bewirkt man am einfachsten durch Einlegen derselben in heisses Wasser von 80—90° C.; ein zu langes Verweilen der Guttapercha im Wasser ist möglichst zu vermeiden. Ist hierbei das Erweichen vollkommen erfolgt, so dürfen sich beim Durchkneten der Percha (wozu die Hände fleissig mit Wasser zu befeuchten sind) keine harten Klümpchen fühlen lassen, und hat man diese Gewissheit erlangt, so formt man eine der Grösse der abzuformenden Objekte entsprechende Platte von ca. 10—20 mm Stärke. Um die Loslösung derselben vom Originale nach dem Prägen und Erkalten der Form zu begünstigen, graphitiert man durch Aufbürsten von Graphit die Seite der Percha, welche die Prägung empfangen soll, und entfernt etwaigen Überschuss von Graphit durch Abblasen.

Das Original (Holzschnitt, Autotypie, Schriftsatz o. dergl.), von dem die Matrize geprägt werden soll, muss geschlossen werden. Zu diesem Zwecke legt man um das Original Cicerostege, die den Anschlag bilden und umgibt diese mit 4 Cicero breiten massiven Stegen von grösserer Höhe, (ungefähr einer Petit) als der Schrifthöhe entspricht. Letztere dienen dazu, das Original beim Prägen vor einer Verletzung zu schützen; sie sind nach der Innenseite zu abgeschrägt.

Die Befestigung im eisernen Schliessrahmen geschieht nun nach Ausfüllung des freien Raumes mit Stegen durch das Schliesszeug (Keile) in der bekannten Weise; hierbei ist, zumal bei Schriftsätzen besondere Vorsicht geboten, damit sich keine Verschiebungen in den Linien und Einfassungen einstellen.

Die geschlossene Form reinigt man durch Abbürsten mit Benzin, wodurch fettige, vom Anfassen herrührende Verunreinigungen, sowie etwaige Farbreste von schon gedruckten Stöcken oder Lettern beseitigt werden, dann bürstet man sie mit Graphit ein und entfernt einen Überschuss desselben durch Abblasen mit einem Blasebalge oder einer Staubspritze.

Die graphitierte Fläche der warmen Guttaperchaplatte legt man auf die graphitierte Bildfläche der Form, drückt die Percha mit der Hand leicht auf das Original und bringt den Schliessrahmen in dieser Zurichtung in die Prägepresse.

b) **Formen in Wachs.** Die Herstellung der Wachsmatrizen ist insofern unsicherer als die der Perchaformen, weil das Wachs je nach der Temperatur bald weicher, bald härter ist und deshalb auf diese Verhältnisse Rücksicht genommen werden muss. Reines Bienenwachs ist in der Kälte ziemlich spröde und würde beim Prägen Risse erhalten; man muss daher dem Wachse gewisse Zusätze machen, welche die Sprödigkeit verringern, andererseits solche, die bei zu hoher Tagestemperatur dem Wachse eine zu grosse Weichheit, welche beim späteren Graphitieren der Matrizen die Schärfe beeinträchtigen würde, benehmen.

Eine, nach Urquarts Angaben in England häufig angewendete Wachsmischung ist folgende:

(I)	**Gelbes Wachs**	**9000 g**
	Venetian. Terpentin	**1350 g**
	Graphit, feinst pulverisiert	**225 g.**

G. L. v. Kress empfiehlt nachstehende, recht gut bewährte Mischung.

(II)	**Reines Wachs**	**1200 g**
	Syr. Asphalt	**400 g**
	Stearin	**400 bis 600 g**
	Talg	**300 g**
	Graphit, feinst pulverisiert	**50 g.**

Man schmilzt zunächst den Asphalt über mässigem Feuer, trägt dann das Wachs, Stearin und den Talg ein und wenn diese vollkommen geschmolzen, setzt man den Graphit hinzu und rührt bis zum beginnenden Erstarren der Mischung fort.

(III)	**Reines Bienenwachs**	**850 g**
	Rohterpentin	**100 g**
	Graphit	**50 g.**

Diese von Furlong vorgeschlagene Mischung ist durch zweistündiges Kochen in einem Dampftopfe von aller Feuchtigkeit zu befreien. Bei heisser Witterung empfiehlt es sich einen Zusatz von 5% Burgunderpech zu machen, um dem Wachse grössere Härte zu geben.

Man wird sich aus dem oben angeführten Grunde nicht genau an die angegebenen Mischungsverhältnisse binden dürfen und sich nach den massgebenden Verhältnissen richten müssen. Fällt das Wachs noch reichlich spröde aus, so muss etwas mehr Talg oder Terpentin zugesetzt werden, andernteils wird man im Sommer den Zusatz von Terpentin oder Talg kleiner halten können, resp. den Stearin- oder Pechzusatz vergrössern können, wenn das Wachs zu weich ist.

Das Schmelzen der Wachsmischung geschieht am besten nicht durch direkte Flamme, um eine Überhitzung zu vermeiden. Die Wachsschmelzkessel werden meistens doppelwandig her-

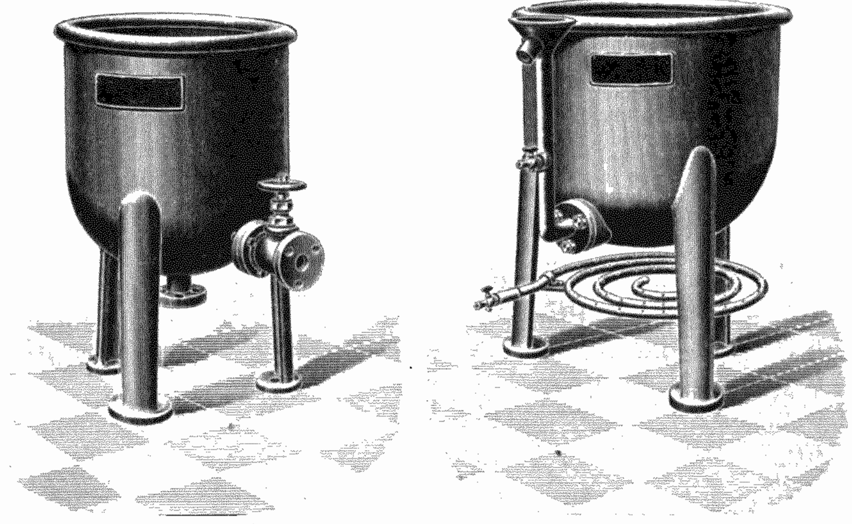


Fig. 131. Fig. 132.

gestellt und zwar entweder für Erhitzung durch Dampf, (Fig. 131) der durch ein Ventil in den durch die beiden Kesselwandungen gebildeten Raum eintritt, während das kondensierte Wasser durch ein zweites Ventil abfliesst oder für Erhitzung durch Gas (Fig. 132). Bei der letztgenannten Art der Erhitzung ist der Hohlraum zwischen beiden Kesseln mit Wasser gefüllt, welches je nach dem Grade der fortschreitenden Verdampfung durch Nachfüllen durch das Trichterrohr ergänzt wird.

Von den Wachsschmelzkesseln ist man genötigt zwei Stücke zu halten, da das mit dem Bade in Berührung gewesene Wachs erst durch mehrstündiges Erhitzen in dem einen Kessel ganz

wasserfrei gemacht werden muss, ehe es zum Giessen wieder verwendet werden darf. Das entwässerte Wachs füllt man in den zweiten Kessel über, dem man es zum Giessen von Wachstafeln entnimmt.

Behufs Herstellung der Wachsform giesst man die längere Zeit erhitzte Mischung in flache, horizontal gestellte viereckige Metallkästen, die mit Ösen zum Aufhängen im Bade versehen, und in denen man die Mischung, nachdem etwaige Luftbläschen oder Unreinheiten von der Oberfläche durch Abstreichen mit einem Lineale entfernt sind, erstarren lässt.

Wenn dies erfolgt, das Wachs aber noch lauwarm ist, bürstet man die Oberfläche mit zartem Graphitpulver ein, legt das ebenfalls graphitierte Original auf das Wachs, bringt unter die Presse und lässt erkalten. Wenn das Graphitieren sorgfältig ausgeführt war, so wird sich nach dem Erkalten das Original von der Form leicht und vollkommen lösen lassen; einige Praktiker ölen das Original leicht ein, statt dasselbe zu graphitieren, keinesfalls darf aber hierbei ein irgend erheblicher Anteil Öl auf dem Originale zurückbleiben.

In Amerika ist folgende Behandlung der Wachstafel oder Wachsform vor dem Prägen beliebt. Man mischt Graphit und Wasser bis zur Konsistenz von Sahne, trägt die Mischung sorgfältig und gleichmässig auf die Wachsplatte auf und reibt dann mit der flachen Hand trocken.

Das eben beschriebene Verfahren, bei welchem das geschmolzene Wachs in Metallkästen gegossen wird, findet immer weniger Anwendung und meistens wird folgendermassen operiert.

Man giesst Tafeln aus Blei von der Grösse des abzuprägenden Originales, legt diese auf den horizontal eingestellten Wachsgiesstisch (Fig. 133), umgibt sie mit Stegen von der erforderlichen Stärke der Wachstafel und giesst das Wachs mit einem Schöpflöffel in den so gebildeten Kasten, bis das Wachs mit der Oberfläche der Stege im gleichen Niveau steht. Man zieht die Oberfläche des Wachses mit einem Holzlineal oder einer Fahne aus Pappe oder dergl. behufs Entfernung von Luftblasen oder Unreinheiten ab und lässt erstarren. Nach dem Erstarren entfernt man die Stege, schneidet das etwa überflüssige Wachs ab und graphitiert die Wachstafel nach leichtem Anhauchen mit Graphit unter Verwendung einer zarten Bürste. Nicht unerwähnt mag bleiben, dass in einigen galvanoplastischen Anstalten die gegossenen Wachstafeln vor dem Prägen auf einer Schab-

maschine (Shaving-Maschine) genau plan gehobelt werden. Während die Guttapercha-Matrizen eine kräftigere Behandlung mit der Bürste vertragen, muss man bei Wachsmatrizen vorsichtig zu Werke gehen, um sie nicht zu verletzen; neben diesem Nachteile der leichten Verletzbarkeit hat aber die Wachsmatrize den Vorzug, dass sie für die Prägung der zartesten Originale ohne Schaden für diese verwendet werden kann und dabei doch scharfe Abdrücke gibt.

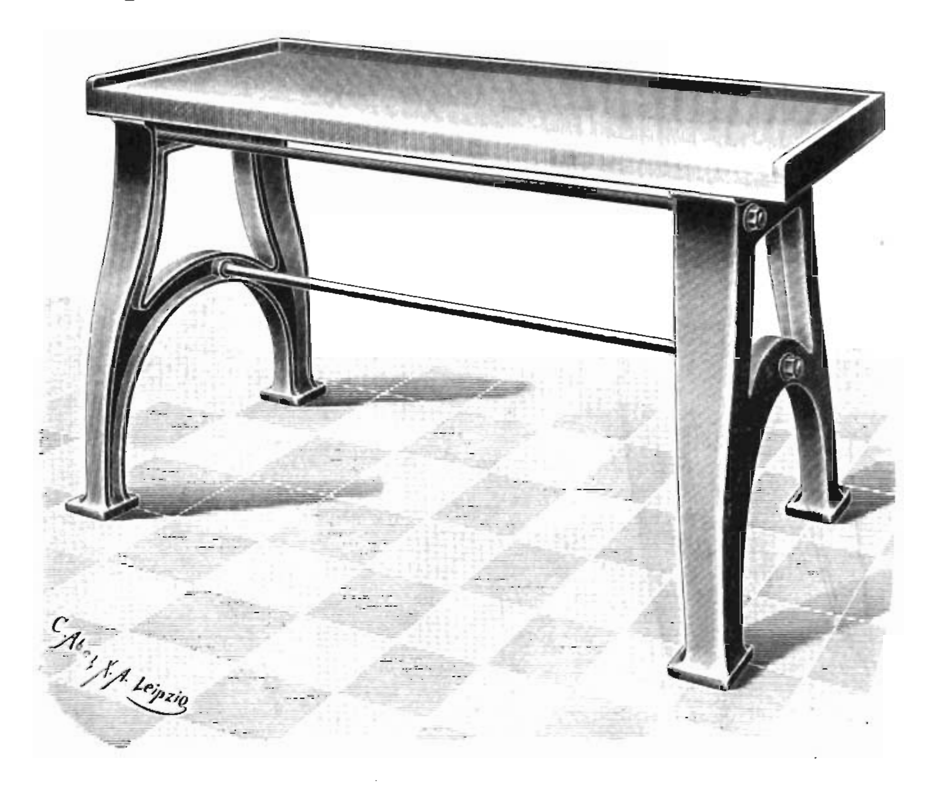


Fig. 133.

Die nach dem zuletzt beschriebenen Verfahren hergestellten Wachstafeln werden nach dem Graphitieren auf die abzuprägenden Objekte gelegt und gelangen in dieser Zurichtung in die Presse. In grösseren Betrieben werden die Wachstafeln auf Vorrat gegossen und in einem erwärmten Schranke auf der für das Prägen geeignetsten Temperatur erhalten.

2. Prägen. Als Pressen zum Prägen dienen Schlagradpressen und hydraulische Pressen.

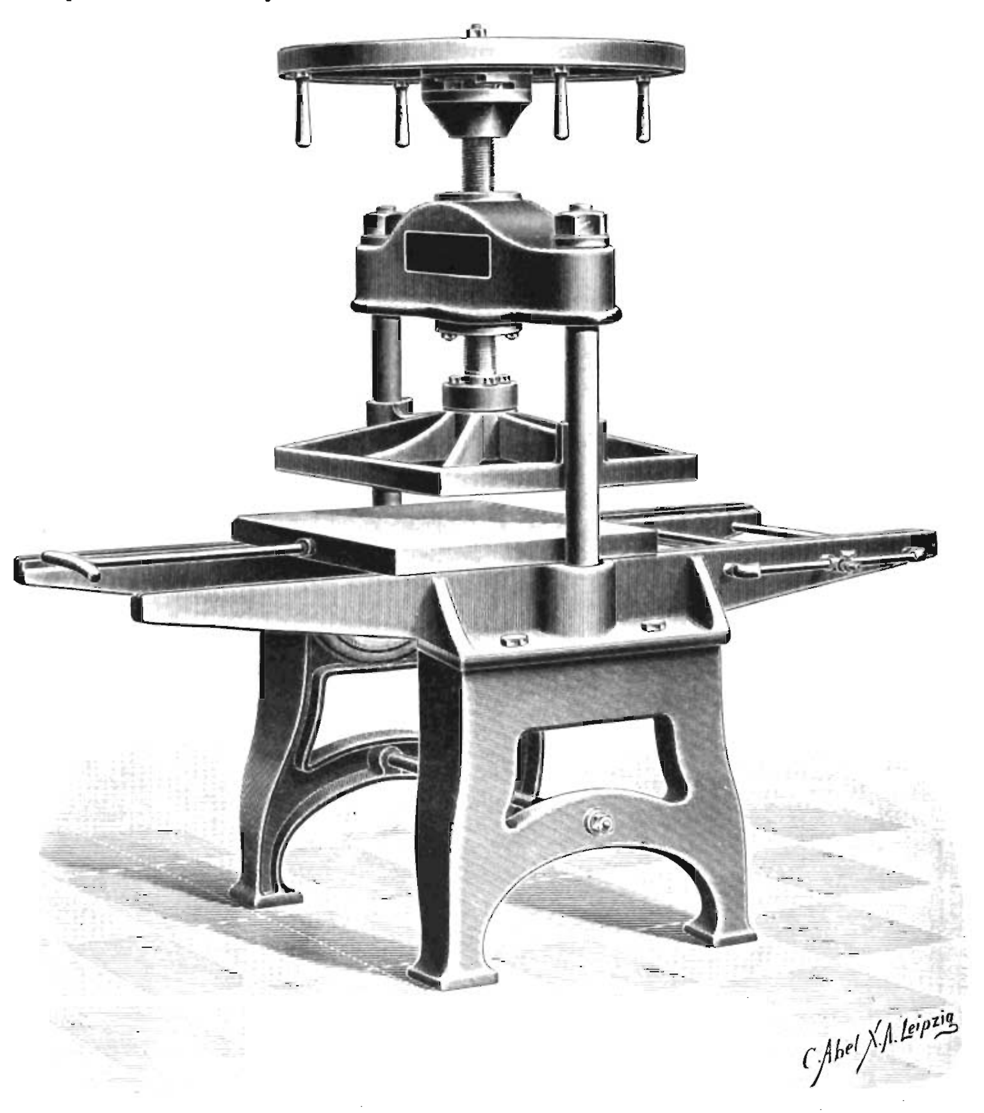


Fig. 134.

Fig. 134 zeigt eine solche Handpresse mit Schlagrad kräftiger Konstruktion, welche sich daher auch für schwere Prägungen eignet; sie ist mit einer heizbaren Ausziehplatte versehen, um

auch zum Hintergiessen der Niederschläge (siehe später) Verwendung finden zu können.

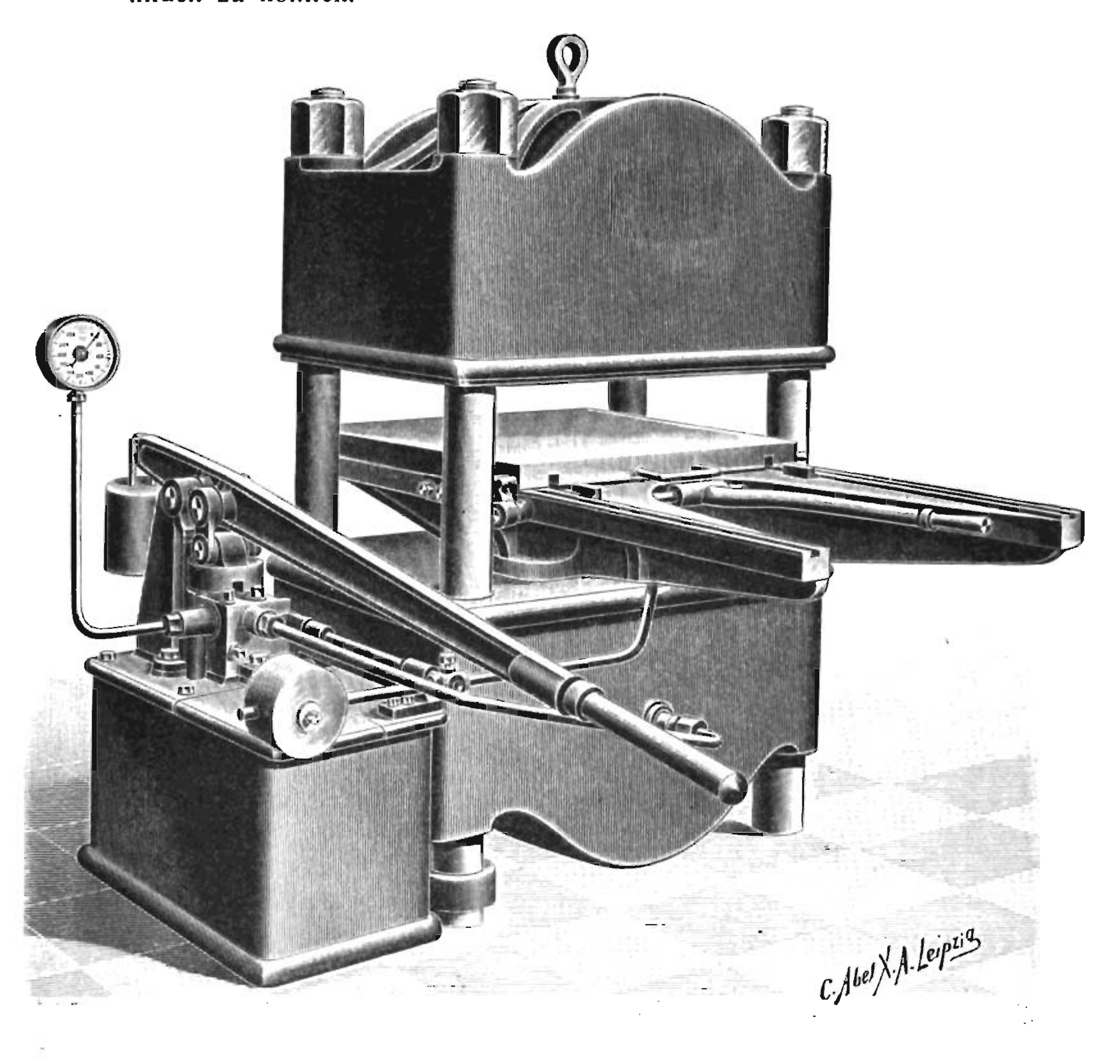


Fig. 135.

Bei der Prägung sehr grosser Formen erfordert eine Presse mit Schlagrad eine bedeutende Kraftanstrengung und durch das öftere Nachziehen der Presse kann die eine Seite der Form schärfer

geprägt sein, als die andere, wenn der Tiegel nicht ganz genau in den Führungen arbeitet, überhaupt die ganze Bauart der Presse nicht eine höchst sorgfältige ist.

Um daher eine gleichmässigere und intensivere Wirkung zu erzielen, bedient man sich für grosse schwere Prägungen gern der hydraulischen Presse, wie solche in Fig. 135 abgebildet ist. Die für galvanoplastische Zwecke konstruierte hydraulische Presse ist klein und niedrig, aber kompakt gehalten, der Tiegel mit ausziehbarer Platte versehen; die Pumpe ist seitlich angeordnet, der hydraulische Druck, mit dem man die Presse arbeiten lassen will, bei gewissen Grenzen durch ein Sicherheitsventil mit belasteter Hebelstange regulierbar.

In dem Presszylinder befindet sich der Druckkolben mit darauf befestigtem Tisch. In der oberen Fläche desselben sind Nuten eingehobelt, in welchen mittels Röllchen die ausziehbare Platte geführt wird. Zwischen diese Platte und das Kopfstück werden Schliessrahmen und Guttapercha- oder Wachstafeln gebracht, um dem hydraulischen Druck ausgesetzt zu werden. Die Presspumpe, mittels welcher die Pressung ausgeübt wird, ist auf einem an den Füssen der Presse befestigten Rahmen angebracht und besteht aus dem Wasserkasten, dem Pumpenkörper, dem Druckhebel, dem Sicherheitshebel mit Gewicht und Ventil. Im Innern des aus Rotguss bestehenden Pumpenkörpers befinden sich Druckkolben aus demselben Material, sowie Saug- und Druckventil.

Das durch die Pumpe gehobene Wasser oder, wenn die Presse dem Einfrieren ausgesetzt ist, das Glyzerin, wird durch ein schmiedeeisernes Rohr in den Presszylinder getrieben und übt daselbst auf den Presskolben den gewünschten Druck aus.

Die Tischgrösse der hydraulischen Pressen ist gewöhnlich 60×50, 81×72 oder 110×81 cm, der Druckeffekt beträgt 106 000, 212 800 bez. 510 600 kg.

Die für eine Prägung erforderliche Stärke des Druckes lässt sich leicht durch die Erfahrung lernen; sie ist ganz abhängig von den Eigenschaften des zum Abformen verwendeten plastischen Materials, sowie von der grösseren oder geringeren Tiefe und den Feinheiten des Originals.

Die Guttaperchamatrizen lässt man am besten unter der Presse gänzlich erkalten. Das Abheben derselben vom Originale gelingt leicht, wenn letzteres, wie auch die Perchaplatte, richtig graphitiert war.

3. Weitere Behandlung der geprägten Matrizen. Die nach dem Prägen vom Originale abgehobenen Matrizen zeigen neben der eigentlichen Prägung auch noch Unebenheiten, bei Schriftsätzen z. B. vom Ausschluss, Durchschuss u. s. w. herrührend, welche, um solche nicht auch im galvanischen Niederschlag zu erhalten, entfernt werden müssen.

Bei Guttaperchamatrizen schneidet man solche als Erhöhungen sich zeigende Unebenheiten mit einem scharfen, dünnen Messer weg, während sie bei Wachsmatrizen weggeschmolzen werden. Zu diesem Zwecke dient ein zu einer feinen Spitze ausgezogenes, ca. 10 cm langes Messingröhrchen, welches durch einen nicht zu kurzen Gummischlauch mit dem Gashahne verbunden ist. Je nach dem weiteren oder geringeren Oeffnen des Gashahnes brennt das Gas mit grösserer oder kleinerer Stichflamme, und man führt das Röhrchen mit der Hand derart, dass die Erhöhungen flach geschmolzen werden, was zur Folge hat, dass das Galvano in seinen Vertiefungen ein ganz glattes Aussehen bekommt. Bei einem neueren derartigen Instrumentchen wird die Grösse der Flamme mittels Fingerdrucks auf ein Kautschukventil reguliert. Man beschränkt sich aber nicht nur auf das Wegschmelzen der Unebenheiten, sondern verschmilzt auch die oberen Ränder der steilen Konturen der Prägung und setzt rund herum geschmolzenes Wachs auf, um dadurch die Vertiefungen im Galvano zu vergrössern und jede Fraisarbeit zu umgehen. Das Aufsetzen von Wachs erfolgt leicht dadurch, dass man von einer dünnen Wachsstange, die man mit einer Hand ungefähr 5 mm vom Rande des Bildes entfernt und ebenso hoch über die Matrize hält, mittels der von der anderen Hand geführten Stichflamme Tropfen für Tropfen abschmilzt, einen Tropfen dicht neben den anderen setzt und zuletzt den solcherweise aufgeschmolzenen Wachsrand mit der Stichflamme durch nochmaliges Schmelzen vollkommen glättet. Diese Operation wird Abdecken genannt.

Nachdem nun auf die eine oder andere Weise die Matrize in Guttapercha oder Wachs hergestellt ist, schreitet man zum

4. Leitendmachen dieser nicht stromleitenden geprägten Flächen, ohne welches ein galvanoplastischer Niederschlag nicht möglich ist.

Das Leitendmachen geschieht fast ausnahmslos durch Aufbürsten von Graphit. Der dazu verwendete Graphit muss ein gutes Leitungsvermögen besitzen, rein und kornfrei, sowie möglichst fein-

34*

pulverig sein. Die schuppigen Ceylonsorten leiten zwar gut, die Schuppen klemmen sich aber leicht in feinen Details fest, was zu Fehlern im Niederschlage führt.

Das Graphitieren führt man mit einer weichen langhaarigen Bürste aus, die man in das Graphitpulver taucht und in kreisförmiger Bewegung unter Erneuerung des Graphits so lange über die leitend zu machende Fläche führt, bis die ganze Oberfläche den Graphitglanz zeigt; ganz besondere Aufmerksamkeit ist auf das sorgfältige

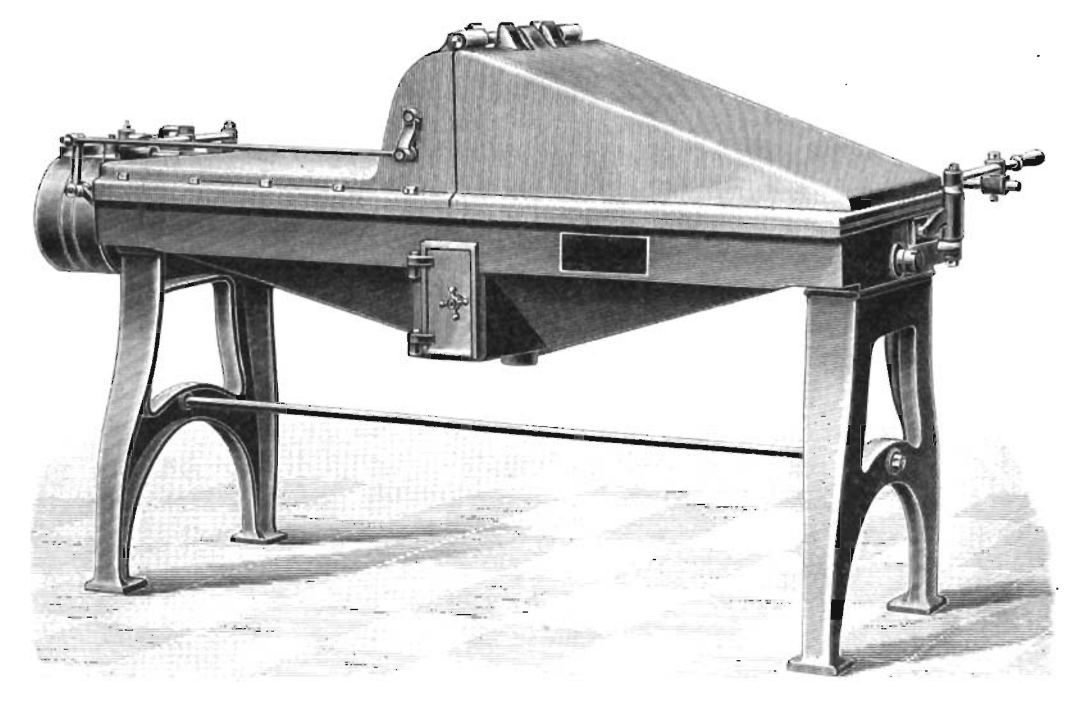


Fig. 136.

Graphitieren der Vertiefungen zu verwenden, denn solche nicht gut graphitierte Stellen erhalten mangels Stromleitungsfähigkeit keinen Niederschlag im Bade. Durch einige Übung lernt übrigens das Auge bald beurteilen, wann die Graphitierung vollkommen ist.

Einige Praktiker hauchen die Platten vor dem Graphitieren an, und behaupten, dass sie dann den Graphit besser annehmen.

Das Graphitieren in der angegebenen Weise ist bei grossen Formen zeitraubend und der Ausführende erlahmt bald; bei Wachs-

formen ist ausserdem eine Verletzung derselben durch Abgleiten der Bürste nicht ausgeschlossen und ein anderer Übelstand ist die Staub-erzeugung. Grössere Etablissements verwenden daher mit Vorteil zum Graphitieren die in Fig. 136 abgebildete vollkommen geschlossene Graphitiermaschine, so dass auch die Staubkalamität vollständig beseitigt ist. Die Konstruktion dieser Maschine ist folgende: Ein mit Füssen versehener Rahmen trägt eine bewegliche eiserne Platte, welche vor- und rückwärts läuft und diese Bewegung selbst-tätig alterniert. Bei dem Vor- und Rücklaufe beschreibt die Platte um einen Drehpunkt Schlangenlinien. Ein Kamelhaarbesen von der

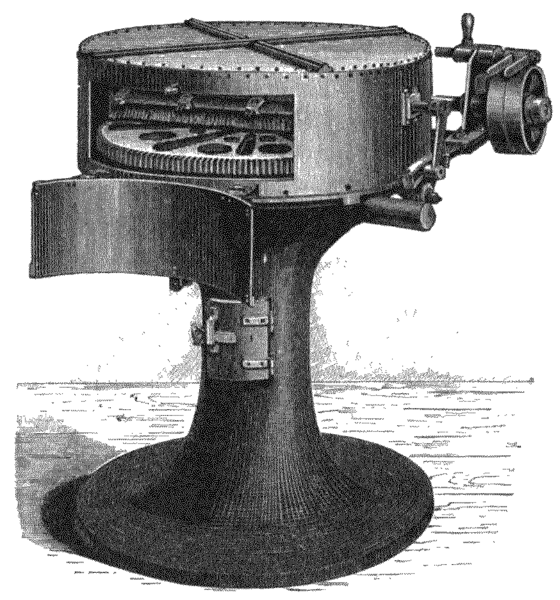


Fig. 137.

Breite der beweglichen Platte erhält durch eine rotierende Welle, die in der Minute 4—500 Touren macht, eine Vibrationsbewegung in vertikaler Richtung und schwingt gleichzeitig in lateraler Richtung; er bewirkt dadurch das Graphitieren der in langsamem Tempo unter dem Besen hinweggeführten Formen, auf die man ein Quantum Graphit aufgibt. Der überschüssige Graphit sammelt sich in einem unter der beweglichen Platte befindlichen Behälter. Infolge der Schlangenlinien, welche die Platte und mit ihr die zu graphitierenden Matrizen beschreiben, bieten die letzteren der Graphitierbürste stets neue Angriffspunkte und es wird dadurch ein sehr vollkommenes Graphitieren ermöglicht.

Eine andere Konstruktion der Graphitiermaschine ist in Fig. 137 veranschaulicht, deren Details auch ohne Beschreibung verständlich sind. Die Matrizen werden auf das sich langsam drehende horizontale Rad gelegt, auf dem sich die Bürste in vertikaler und gleichzeitig seitlich schwingender Bewegung mit grosser Schnelligkeit auf und ab bewegt. Da der Graphitierraum luftdicht verschlossen ist, wird das Verstäuben des Graphits vollständig verhütet und der überschüssige Graphit sammelt sich in einem im Fussgestelle angebrachten Gefässe.

In Amerika sind in neuerer Zeit Graphitiermaschinen konstruiert worden, deren Wirkung auf dem Prinzipe des Gebläses beruht. Ein Strom stark gepresster Luft führt das Graphitpulver mit Kraft gegen die zu graphitierende Fläche der Prägung und es soll nach diesem Systeme das vollständige und vollkommene Leitendmachen sehr rasch vor sich gehen. Ob aber nicht etwa feine Linien durch diese Behandlung leiden, bleibe dahingestellt.

Bei einem grossen Teil der Galvanoplastiker ist indessen die Graphitiermaschine nicht beliebt, er gibt besonders bei Prägungen von Autotypien der Handgraphitierung den Vorzug, weil hierbei die Linien schärfer bleiben sollen. Es ist Tatsache, dass eine vollkommene Graphitierung in der Maschine selten vor 5 bis 10 Minuten beendet ist und bei dieser langen Dauer der mechanischen Wirkung der Bürste ist allerdings die Gefahr nicht ausgeschlossen, dass die feinen Raster ihre Schärfe verlieren.

Wird in grossen Betrieben von Hand graphitiert, so verwendet man zur Vermeidung des Staubes die sogen. Graphitierpulte. Diese sind schreibpultartige Kasten, an der Vorderwand ungefähr 30 cm, an der Rückenwand ca. 50 cm hoch; der schräge Deckel besteht aus einem Glasfenster, welches aufklappbar ist und dicht in Fugen liegt. In der Vorderwand des Kastens befinden sich 2 kreisrunde Ausschnitte von ungefähr 10 cm Durchmesser, an die sich im Innern des Kastens eine Art Schreibärmel mit Gummibandeinfassung anschliessen. Durch diese Ausschnitte steckt der Graphitierer seine Arme, fährt durch die Ärmel, wobei die Gummibänder den Zeugstoff dicht um das Handgelenk schliessen und auf diese Weise einen Staubaustritt verhindern. Die zu graphitierende Matrize wird vorher durch das Fenster in den Kasten eingebracht, flach auf den Boden gelegt, mit Graphit bedeckt und dann wird bei geschlossenem Fenster wie oben beschrieben graphitiert, bis die Graphitschicht einen hohen Glanz zeigt, der für gute Leitfähigkeit des Stromes Gewähr leistet.

5. Stromleitung. Die graphitierten Matrizen sind nun mit Vorrichtungen zur Stromleitung auf die graphitierte Fläche zu versehen.

Bei Guttaperchamatrizen schneidet man den Rand bis zu 5—8 mm Entfernung von der Zeichnung, bez. von dem Schriftsatze ab, durchbohrt mit einer Ahle die Matrize am Rande an zwei Stellen und zieht durch die Löcher einen doppelt zusammengelegten starken Kupferdraht derart durch, dass nach dem Zusammendrehen der Drähte sich diese fest an den Rand der Matrize legen. Vor dem Zusammendrehen dieser zum Anhängen der Matrize an die Leitungsstange dienenden Drähte legt man zwischen Rand und Draht zwei dünne Kupferdrähte, die sogen. Fühler, welche die Stromzuleitung nach den unteren Partien der Matrize bewirken sollen, so dass sie beim Zusammendrehen der Anhängedrähte festgepresst werden.

Ehe man aber diese Fühler durch die Federkraft des Drahtes sich auf die graphitierte Oberfläche auflegen lässt, wird die Verbindungsstelle des Drahtes mit der Matrize nochmals gut mit Graphit gebürstet, um sicher zu sein, dass der Strom hier an dieser Stelle keinen Widerstand findet. Bei sehr grossen Matrizen empfiehlt es sich mehr als 2 Fühler anzubringen und diese besonders in grösseren Vertiefungen anzulegen; die Stärke der Fühlerdrähte ist am besten die eines Rosshaares.

Man sorge dafür, dass kein Graphit an die Ränder der Matrize und an die Rückseite derselben gelange, weil andernfalls das Kupfer über die Ränder wächst, bez. sich auch auf der Rückseite abscheidet.

Statt der Aufhängedrähte kann man auch das bei den Wachsmatrizen zu beschreibende Verfahren anwenden, bei welchem man an dem Rande der Matrize eine kleine heiss gemachte Kupferplatte von 30 × 20 mm einschmilzt und die Matrizen mittels der Matrizenhaken an der Leitungstange befestigt.

Da Guttaperchamatrizen spezifisch leichter sind als das Kupferbad, folglich im Bade schwimmen würden, macht es sich nötig, die Matrizen durch Ankleben erwärmter Bleistücke auf der Rückseite zu beschweren.

Bei den graphitierten Wachsmatrizen verfährt man folgendermassen. An dem oberen Rande der Matrize schmilzt man eine blank geschmirgelte Kupferplatte von ungefähr 30 × 30 mm und 1 mm Stärke ein, gleicht mit der Stichflamme die Ränder aus, so dass ein glatter Übergang des Kupferplättchens zur Wachsoberfläche hergestellt ist. Diese Stelle wird mit der Hand nochmals gut graphitiert, dann schneidet man das Wachs an allen Rändern der Matrize schräg ab

und verschmilzt die Ränder mit der Flamme. Schliesslich entfernt man mit dem Messer das Wachs über dem Loche der Bleitafel, durch welches der Haken des Matrizenhalters zum Aufhängen gesteckt wird. Die Matrizenhalter haben die aus der nebenstehenden Abbildung erkennbare Form. Der Haken, an dem die Matrize aufgehängt wird, ist durch ein untergelegtes Hartgummiplättchen und durch Hartgummibüchsen in den Schraubengängen vom übrigen Halter isoliert, so dass die mit dem Haken in Kontakt kommende Bleiplatte keinen Strom erhält und sich auf ihr kein Kupfer abscheiden kann. Das am Halter befindliche angegossene viereckige Klötzchen legt sich auf die in die Matrize eingelassene Kupferplatte ganz eben auf und vermittelt auf diese Weise eine gute und ausgiebige Stromleitung, wie solche z. B. bei der Schnellgalvanoplastik (Seite 513) unbedingt erforderlich ist.

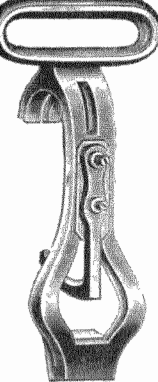


Fig. 138.

Um ein starkes Wachsen des Kupferniederschlages über die Bildfläche hinaus nach dem Rande zu verhindern, ist vorgeschlagen worden, diese Teile der Form mit Glas- oder Hartgummi-, auch Zelluloidleistchen abzublenden. Zu diesem Zwecke drückt man erwärmte Glasleisten von 5 mm Breite und 5 mm Höhe ungefähr 2 mm tief in die Wachsmatrize derart ein, dass die Leisten einen geschlossenen Rahmen um die Bildfläche bilden; Leisten aus Hartgummi und Zelluloid der angegebenen Breite und Höhe befestigt man mit Kupferstiftchen. Die Massregel erfüllt ihren Zweck gut und vollkommen.

Bei sehr tiefen Schriftformen ist es unter Umständen vorteilhaft, die graphitierte Matrizenfläche erst durch das nachfolgende, von Knight angegebene Verfahren mit Kupfer zu überziehen, um einen gleichmässigen Niederschlag im Bade zu erhalten. Man übergiesst die graphitierte Form mit Spiritus, lässt diesen ablaufen und legt die Matrize horizontal über einen Waschtrog. Nun übergiesst man sie mit einer Kupfervitriollösung von 1 kg reinem Vitriol in 10 kg destilliertem Wasser, die keine Spur freier Schwefelsäure enthalten darf, siebt fein pulverisierte Eisenfeile mittels eines sehr feinmaschigen Siebes auf, und verreibt diese mit der Kupferlösung, wozu man sich eines ganz feinen, langen Haarpinsels bedient. Unter Auflösung des Eisens scheidet sich Kupfer auf der Matrize ab, man wäscht diese unter der Brause und wiederholt die Operation an den Stellen, die noch nicht mit Kupfer gedeckt sein sollten.

Dieses Verfahren ist auch mit Vorteil anwendbar zur galvanoplastischen Reproduktion plastischer Körper (Büsten u. s. w), bei denen das Zugehen vertiefter Partien oft Schwierigkeiten macht.

Häufig finden auch metallisierte Graphitpulver, die als Silber- und Goldgraphit aus den chemischen Laboratorien bezogen werden können, Verwendung bei sehr tiefen Formen. Billiger kommt man aber jedenfalls weg, wenn man den Graphit mit $^1/_3$ seines Gewichts feinsten weissen Bronzepulvers aus fein zerteiltem Zinn (Argentine) mischt. Gelangen derartig graphitierte Formen in das Kupferbad, so überziehen sich die Zinnpartikelchen mit Kupfer und veranlassen auch einen Niederschlag auf den mit ihnen in Kontakt befindlichen Graphitpartikelchen.

6. Einhängen in das Bad. Vor dem Einhängen in das Kupferbad ist die Matrize mittels eines Blasebalges oder einer Staubspritze kräftig abzublasen, um jedes lose Graphitstäubchen, welches zu Fehlern im Niederschlage Veranlassung geben kann, zu entfernen.

Sodann übergiesst man die Matrize mit starkem Alkohol. Der Zweck dieser Massregel ist die Entfernung etwa vorhandener Spuren von fettigen Unreinheiten, die der Alkohol löst und wegnimmt. Die mit Alkohol übergossenen Matrizen benetzen sich sofort gleichmässig im Bade, was beim Unterlassen dieser Vorsicht nicht der Fall ist und unregelmässige Bildung des Niederschlages (durch Luftbläschen) zur Folge hat.

Das Einhängen in das Bad geschieht wie schon angegeben, und es ist ganz besonders darauf zu achten, dass die Matrizen mit den Anoden parallel hängen, um alle Teile der Matrizen mit einem gleichmässig starken Niederschlage zu überziehen.

Ferner ist für eine genügend grosse Auflage der Anhängedrähte, bez. Matrizenhaken auf den mit Schmirgelpapier blank geriebenen Leitungsstangen zu sorgen, damit an diesen Kontaktstellen kein Übergangswiderstand entstehen kann.

7 a) Loslösung des Niederschlages von der Guttapercha-Matrize. Wenn der Niederschlag die genügende Stärke erreicht hat, hebt man die Formen aus dem Bade, spült sie mit Wasser ab und entfernt mit dem Messer alle etwa übergewachsenen Ränder, die der Loslösung des Niederschlages von der Form hinderlich sein können. Dann sucht man an einer Ecke durch Einschieben eines flachen Hornplättchens oder einer dünnen stumpfen Messerklinge

den Niederschlag zu heben und unter Anwendung eines ganz mässigen Druckes allmählich den Niederschlag zu lösen; etwa haften gebliebene Teile von Guttapercha werden über der Flamme vorsichtig abgebrannt.

b) Loslösung des Niederschlages von der Wachs-Matrize. Man legt die aus dem Bade gehobene Matrize horizontal auf den Waschtisch und übergiesst sie mehrere Male mit heissem Wasser; schiebt man dann den Fingernagel an einer Ecke unter den Niederschlag, so lässt er sich leicht und ohne Verbiegen von dem erweichten Wachse abheben. Gelingt dies nicht, so ist mit dem Übergiessen von heissem Wasser fortzufahren, bis das Abheben ohne Schwierigkeit erfolgen kann.

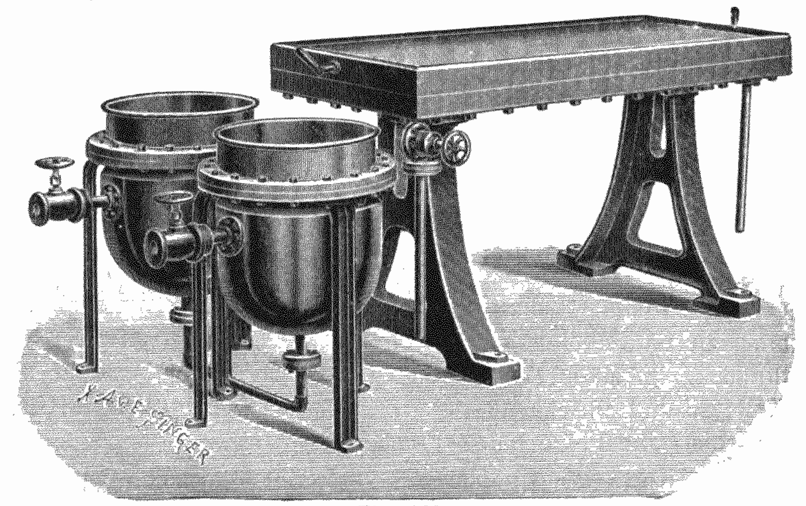


Fig. 139.

Grössere galvanische Anstalten benutzen hierfür meistens gusseiserne, sogenannte Giess- und Abschmelztische mit Dampfheizung, wie solcher in der vorstehenden Figur 139 in der von Dr. G. Langbein & Co. hergestellten Konstruktion abgebildet ist. Die gehobelte Tischplatte ist hohl und durch eingegossene Zungen ist der eintretende Dampf gezwungen, die ganze Platte gleichmässig zu erwärmen. Man legt die Galvanos auf die heisse Tischplatte, mit der Wachsseite nach unten, das Wachs schmilzt ab und läuft durch die seitlich angebrachten Hähne in einen doppelwandigen, durch Dampf heizbaren Wachsschmelzkessel aus Kupfer. Die auf die Tischplatte aufgeschraubten eisernen Leisten sind mit Asbestpappe so gedichtet, dass ein Abfliessen von Wachs an anderer Stelle als durch die Hähne ausgeschlossen ist.

Sollen diese Tische zum Giessen der Wachstafeln benutzt werden, so lässt man statt des Dampfes kaltes Wasser durch die hohle Tischplatte fliessen und erzielt dadurch eine rasche Erstarrung des Wachses.

Steht Dampf nicht zur Verfügung, so lässt sich das Abschmelzen des Wachses auch dadurch bewerkstelligen, dass man die Matrize samt Niederschlag auf ein durch Gas erhitztes schräges Abschmelzpult legt.

In den Fällen, wo die notwendiger Weise zu beheizenden Apparate weder mit Gas noch mit Dampf erhitzt werden können, lässt sich dies durch Grudefeuerung bewirken, zu welchem Zwecke nur eine etwas andere Konstruktion der betreffenden Apparate erforderlich wird.

8. Hintergiessen des Niederschlages. Die Bildseite des Galvanos wird erst durch vorsichtiges Abbrennen über einer Flamme und durch Waschen mit Benzin von allen Rückständen befreit, dann mittels Schlämmkreide und Salzsäure blank geputzt. Hierauf schneidet man die Ränder auf der Handscheere bis auf Fingerbreite vom Bilde glatt ab und bepinselt die Rückseite mit Lötwasser um sie zu verzinnen, damit sich der Niederschlag mit dem zum Hintergiessen (Verstärken) dienenden Metalle festhaftend verbinden kann.

Das Verzinnen kann mittels Lötkolben oder über der Gasflamme erfolgen; letzteres ist bequemer. Man legt auf die mit Lötwasser benetzte Rückseite des Niederschlages ein der Grösse desselben entsprechendes Stück Zinnfolie, oder bestreut die Rückseite mit feinem Zinnpulver (Argentine), bringt die Kupferhaut auf ein weitmaschiges eisernes Drahtnetz, das Verzinnungsnetz, welches sich in einem aus Eisenband gebildeten viereckigen, mit Handgriff versehenen Rahmen befindet und erhitzt unter Hin- und Herbewegen über einer nicht zu schmalen Gasflamme.

Für grössere Betriebe ist die beste Verzinnungsart die folgende. In einem viereckigen Rahmen aus Gusseisen, der aus einer glatt gehobelten gusseisernen Grundplatte, auf welche ringsherum 4 Leisten derart aufgeschraubt sind, dass sie ein Eindringen von Blei in den Rahmen verhindern, gebildet wird und mit einem umklappbaren Henkel versehen ist, legt man das Galvano mit der Druckseite nach unten, bestreicht die Rückseite mit Lötwasser und legt ein Stück Zinnfolie von der Grösse des Galvanos auf. In dieser Zurichtung bringt man den Rahmen auf das in einer viereckigen gusseisernen Pfanne befindliche geschmolzene Hintergiessmetall und lässt den

Rahmen so lange auf diesem schwimmen, bis die Zinnfolie geschmolzen und dadurch das Galvano verzinnt ist. Die Rahmen (Fig. 140) haben die Bezeichnung Schwimmrahmen erhalten.

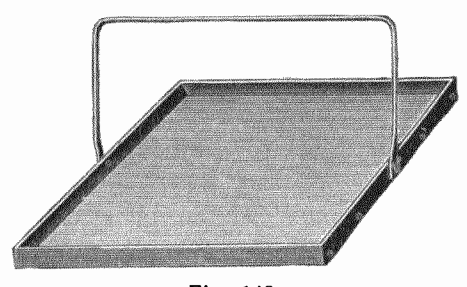


Fig. 140.

Das Hintergiessmetall ist eine Legierung aus 90 T. Blei, 5 T. Zinn und 5 T. Antimon; andere empfehlen eine Legierung aus 100 T. Blei, 3 T. Zinn und 4 T. Antimon als sehr geeignet.

Zum Hintergiessen des Galvanos nach dem älteren Verfahren legt man auf die Ränder desselben kleine vierkantige Eisenstäbe, oder nagelt besser Holzleisten von der Stärke des zu Zigarrenkisten verwendeten Holzes im Viereck auf, reibt die Druckseite des Klischees mit einem steifen, fast trockenen Brei aus Schlämmkreide mit wenig Leimwasser aus, sodass alle Vertiefungen ausgefüllt sind, damit bei späterem Pressen die feinen Punzen und Linien nicht gefährdet werden, bringt das so zugerichtete Klischee auf eine erwärmte gehobelte Eisenplatte oder die erhitzte ausziehbare Platte der Presse, giesst den durch die Stäbchen gebildeten Kasten mit der geschmolzenen Bleilegierung voll und setzt, wenn das Metall eben im Erstarren ist, das Klischee einem mässigen Drucke der Presse aus, wodurch eine plane Bildfläche erzielt wird.

Ist man im Besitze von Schwimmrahmen, so kann man das Hintergiessen im Anschluss an das im Schwimmrahmen ausgeführte Verzinnen dadurch vornehmen, dass man den Schwimmrahmen aus der Bleipfanne heraushebt, auf einen Tisch mit genau horizontaler eiserner Platte bringt und nun den Schwimmrahmen mit Blei vollgiesst, während zu Anfang des Giessens ein Gehilfe mittels einiger Holz- oder Metallstäbe die Ecken des Galvanos fest gegen die Bodenplatte drückt, um ein Emporsteigen des Galvanos zu verhindern. Die Höhe der den Schwimmrahmen bildenden Leisten wählt man je nach Bedarf derart, dass das hintergossene und abgedrehte Galvano die gewünschte Stärke behält.

Um das Blei im Schwimmrahmen rasch zum Erstarren zu bringen, leitet man mittels Ventilators auf dasselbe einen kalten Luftstrom, und vielfach kühlt man auch das Blei durch Anblasen kalter Luft von unten, in welchem Falle sich der Rahmen auf einem

eisernen, mit Löchern versehenen, oder einem aus Eisenschienen gebildeten Tische befinden muss.

Ist eine Einrichtung zum Stereotypieren vorhanden, so kann man zum Hintergiessen das Giessinstrument in Verbindung mit dem Giesswinkel verwenden. Der verzinnte Niederschlag wird an einer Schmalseite mit einer aus dem Giessinstrument herausragenden Giessfahne aus starkem Packpapiere versehen und in das Giessinstrument mit der Bildseite nach unten eingelegt. Den Giesswinkel legt man auf die Rückseite des Niederschlages, schliesst das Instrument, bringt es in fast vertikale Stellung und giesst das geschmolzene Metall ein. Verfährt man auf diese Weise, so können sich zwischen dem verzinnten Niederschlage und dem Blei Luftbläschen festsetzen, die beim Drucken ein Einsinken der Druckfläche an jenen Stellen zur Folge haben. Es ist deshalb vorteilhafter, beim Hintergiessen im Giessinstrumente derart zu verfahren, dass man den zweiten Längsstab des Giesswinkels ungefähr eine Handbreit weiter stellt, als das Galvano breit ist und auf dieses einen dritten Stab gleicher Stärke wie die der anderen 2 Längsstäbe des Winkels mit der Vorsicht legt, dass unten ein Weg für das Hintergiessmetall frei bleibt. Giesst man jetzt das Blei in den durch den dritten Stab und den zweiten Längsstab des Giesswinkels gebildeten Kanal, so tritt das Metall von unten zum Niederschlage und treibt auf diese Weise die Luft vor sich her. Hierdurch wird eine Blasenbildung sicher vermieden.

Die Schmelzherde, in denen das Hintergiessmetall geschmolzen wird, sind teils runde, teils viereckige eiserne Pfannen, die entweder mit Gas (Fig. 141) oder mit Kohlen (Koks) geheizt werden.

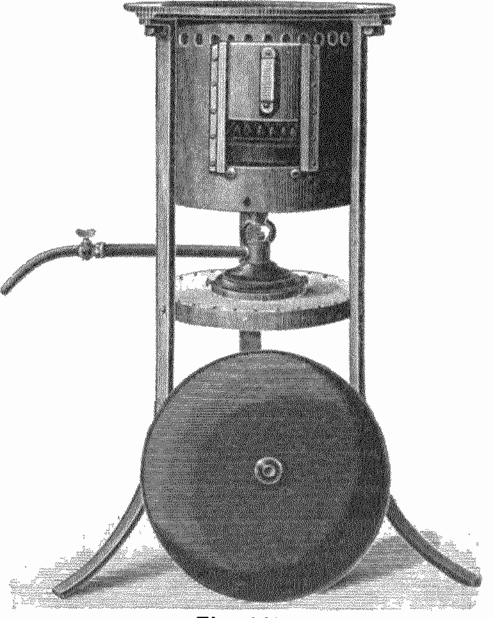


Fig. 141.

Für grössere Betriebe sind flache viereckige Pfannen am empfehlenswertesten, um die Benutzung von Schwimmrahmen (siehe

oben) zu ermöglichen. Diese Pfannen sind eingemauert, die Einmauerung mittels gusseiserner Platten ummantelt und es erfolgt die Heizung ausschliesslich mit Kohle oder Koks.

Um eine Abführung der gesundheitsschädlichen Bleidämpfe zu bewirken, werden die Schmelzpfannen mit eiserner Dunsthaube versehen, welche sich mittels Gegengewichte leicht und bequem höher oder tiefer stellen lässt und mit einer gut ziehenden Esse durch eiserne Rohrleitung in Verbindung steht, wie aus Fig. 142 zu ersehen ist.

9. Fertigmachen der Galvanos. Zunächst werden die überflüssigen Ränder entfernt, wozu man sich der in Fig. 143 abgebildeten Kreissäge bedient. Der Anlagewinkel dient zur Führung der Galvanos; über dem Sägeblatte ist eine bewegliche Glasscheibe angebracht, welche den Arbeiter gegen die fortgeschleuderten Metallspäne schützt. Die Tischplatte ist derart verstellbar, dass das Sägeblatt nötigenfalls nicht hervorsteht, sie lässt sich auch ganz umklappen, um die Säge gänzlich freizulegen und deren Auswechslung zu ermöglichen. In Fig. 143 ist die Kreissäge mit einem Bestosszeuge kombiniert, sie werden aber auch ohne Bestosszeuge gebaut.

Es folgt nun die Bearbeitung der Rückseite durch Abhobeln oder Abdrehen. Zum Abhobeln verwendete man früher Hobelmaschinen mit langsamem Gang (Fig. 144), neuerdings die sogen. Schnellhobelmaschinen (Fig. 145), mit welchen ein sehr rasches Arbeiten möglich ist. Da kein Einspannen der Galvanos erforderlich ist, findet auch kein Ausbauchen derselben statt; der Tisch besitzt Rechts- und Linkslauf, der Walzendruck, durch den das Galvano auf der Tischplatte gehalten wird, ist durch Gewichte regulierbar, die Hochstellung der Walzen erfolgt durch einen Handexzenter. Diese Schnell-Hobelmaschinen gestatten Platten von 60×45 cm und 80×50 cm in 4, bez. 6 Minuten tadellos plan zu hobeln.

Von vielen Galvanoplastikern wird statt des Abhobelns das Abdrehen der Galvanos bevorzugt; eine hierfür speziell konstruierte Drehbank ist in Fig. 146 abgebildet.

Beim Abdrehen werden die Galvanos zwischen gezahnten Backen eingespannt und der hierbei auf die Seitenkanten ausgeübte Druck kann Veranlassung geben, dass besonders grosse Galvanos sich in der Mitte etwas herauswölben.

Um solche Platten plan zu hobeln benutzen die Amerikaner die sog. Shaving-Maschine (Schabmaschine). Das Messer derselben nimmt einen dünnen Spahn in der ganzen Breite der Platte

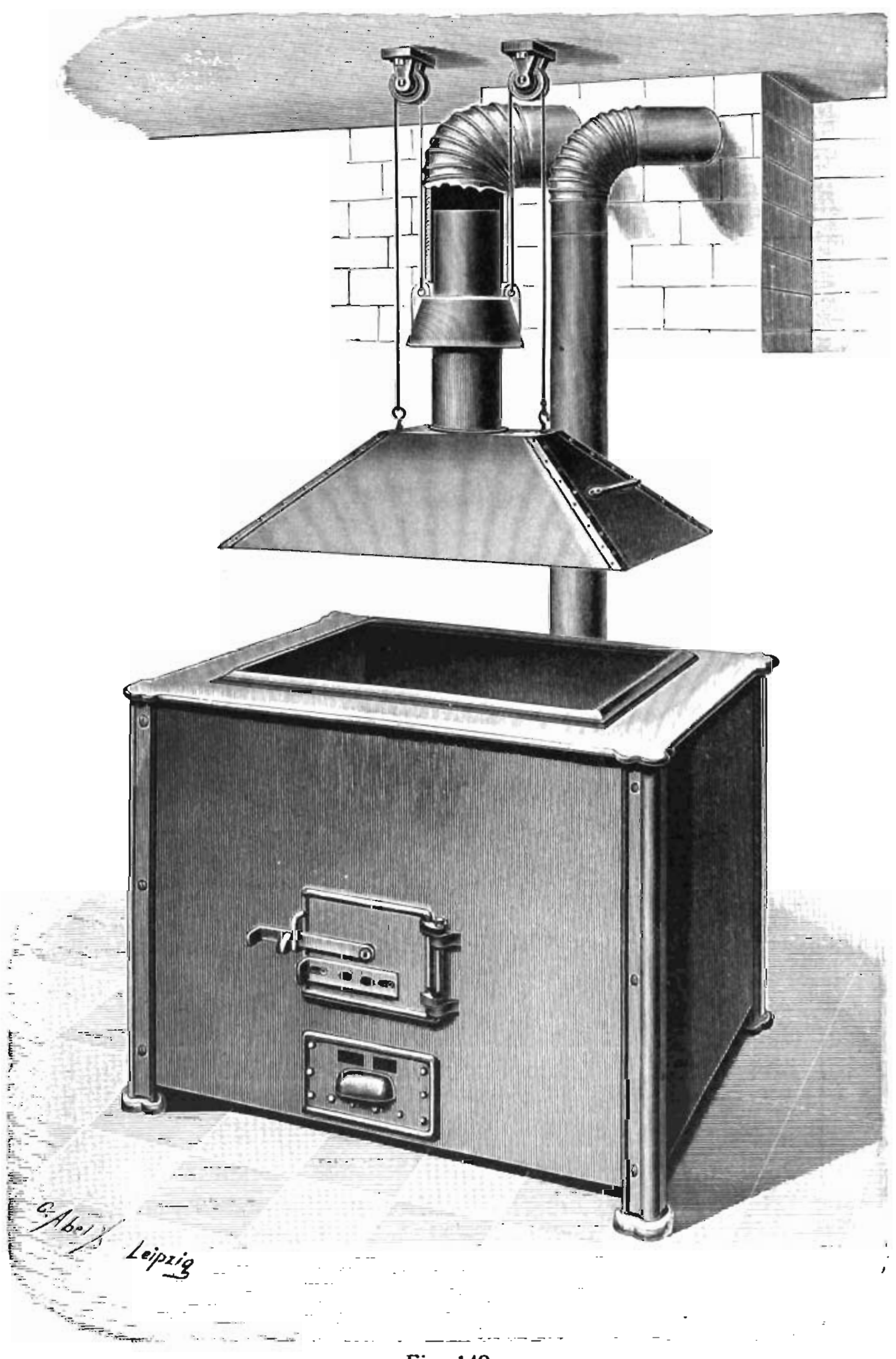


Fig. 142.

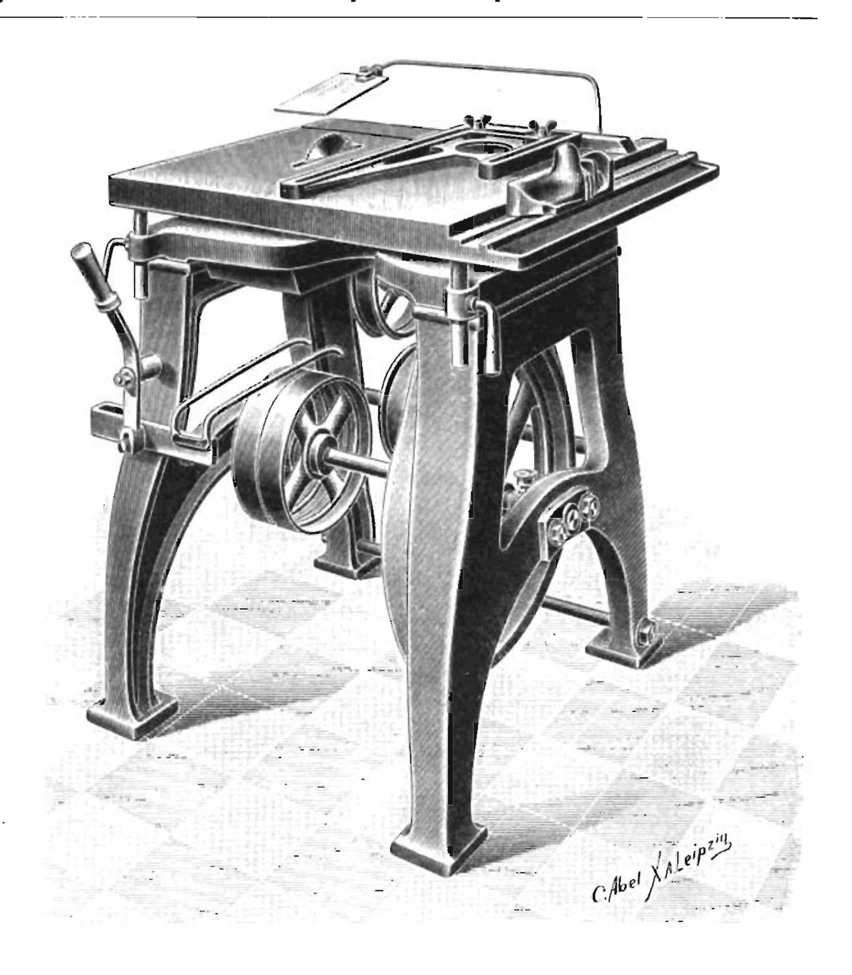


Fig. 143.

auf einmal weg und die Durchwölbung der Platte wird durch eine vor dem Messer laufende Spannwalze verhindert. Nach unseren Beobachtungen liefern aber die Shavingmaschinen auch keine ganz gleichmässig starke Platte und dies ist erklärlich wenn man bedenkt, dass sich die gegen eine Leiste anliegende Bleiplatte dem Drucke und Schube des Messers zu entziehen sucht und sich dabei in der Mitte nach aufwärts wölbt, wenn auch nur um ein Geringes. Aus diesem Grunde haben diese Maschinen in Deutschland nur ganz vereinzelt Eingang gefunden und es werden mehr und mehr die Schnellhobelmaschinen bevorzugt.

Es sind nun noch die Kanten des Galvanos auf die richtige Grösse genau rechtwinklig zu bestossen und man verwendet hierfür entweder das in Fig. 147 abgebildete Bestosszeug oder eine Kantenfraismaschine, Fig. 148. Um schliesslich die schräge Facette anzustossen, bedient man sich des Facettenhobels, der gewöhnlich mit dem Bestosszeug geliefert wird; in grossen galvanoplastischen Anstalten dient zu gleichem Zwecke die Facettenfraismaschine, die auch mit der Kantenfraismaschine kombiniert sein kann.

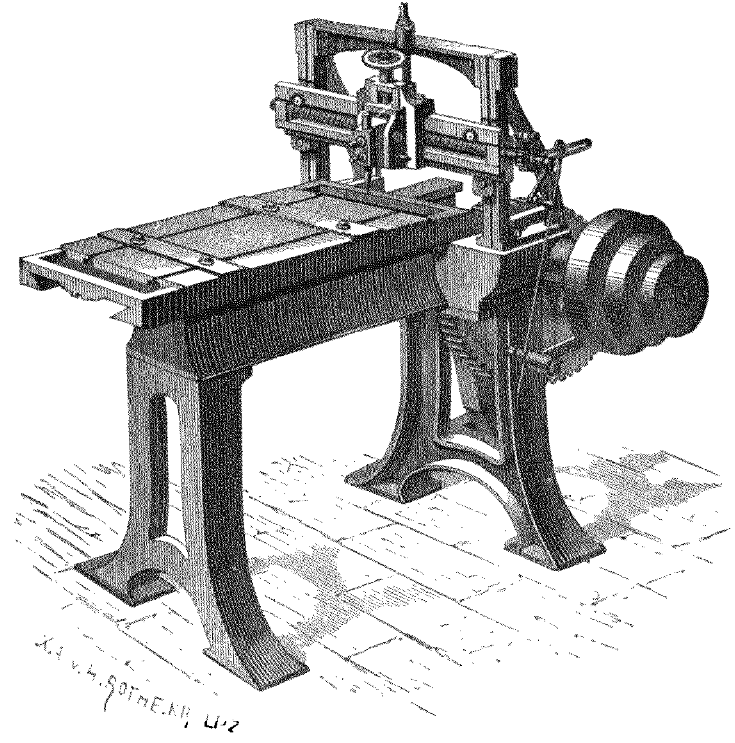


Fig. 144.

Richten des Galvanos. Das rückseitig abgehobelte oder abgedrehte Galvano, dessen Kanten rechtwinklig bestossen und facettiert sind, muss nun noch gerichtet werden. Legt man auf die Bildfläche ein genau gearbeitetes Stahllineal und sieht gegen das Licht, so wird man, zumal bei grösseren Galvanos finden, dass manche Stellen tiefer liegen als andere. Diese Unebenheiten der Bildfläche müssen durch das Richten beseitigt werden. Mittels eines Tasters markirt man auf der Rückseite des Galvanos die tiefer

liegenden Stellen der Bildfläche, legt dann das Galvano, Bildseite nach unten, auf eine glatt gehobelte und polierte, mit einem Bogen Papier belegte eiserne Richtplatte oder auf einen Lithographiestein und treibt durch Hammerschläge auf ein, auf die markierten Punkte aufgesetztes Klötzchen aus hartem Holze die Vertiefungen plan.

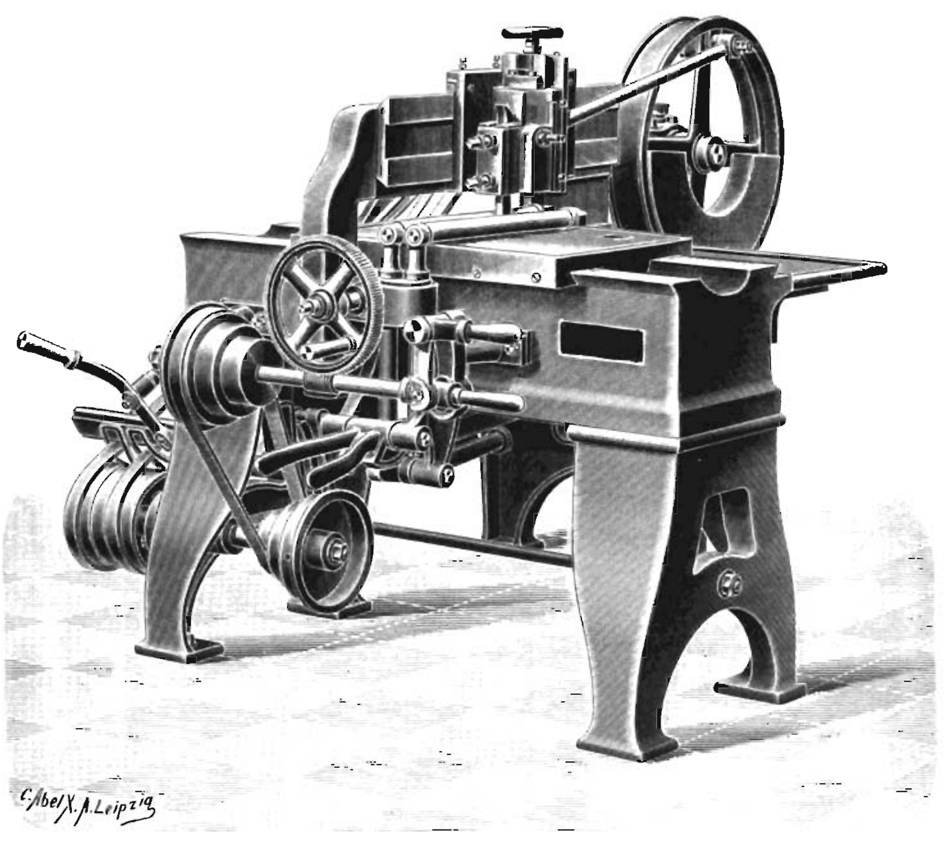


Fig. 145.

Ausbesserungen. Machen sich Ausbesserungen von Defekten im Galvano nötig, die entstanden sein können durch Breitdrücken von Linien, oder lässt das Galvano die im Holzschnitte vorhanden gewesenen Leimrisse erkennen, so müssen solche Fehler durch den Stichel beseitigt werden.

Lochen. Zur Herstellung der Löcher in den Facetten für die Nägel, mit denen die Galvanos auf dem Holzfusse befestigt werden, bedient man sich entweder eines Handbohrapparates (Brustleier) oder besser einer schnell laufenden Bohrmaschine

(Fig. 149), die meistens auf dem Tische der Kreissäge oder auch der Decoupiersäge angebracht ist. Muss aus besonderen Gründen das Galvano bis dicht an das Bild bestossen werden, und sind

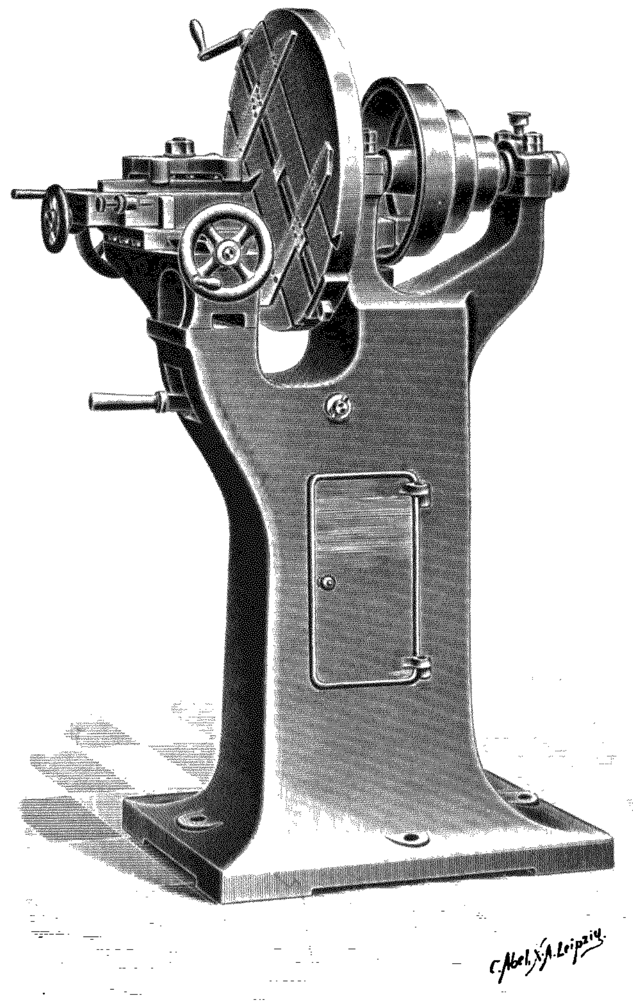


Fig. 146.

Facetten nicht anzubringen, so unterhöhlt man die Kupferhaut an einigen Stellen und bohrt die Löcher für die Nägel schräg ein. Die Nägel schlägt man mit dem Hammer bis nahe über das Kupfer ein und versenkt sie durch Schläge unter Anwendung eines Senkstiftes aus Stahl.

Die **Holzfüsse** werden meistens aus Akazienholz hergestellt und werden vorher durch Abdrehen oder Abhobeln auf eine Höhe gebracht,

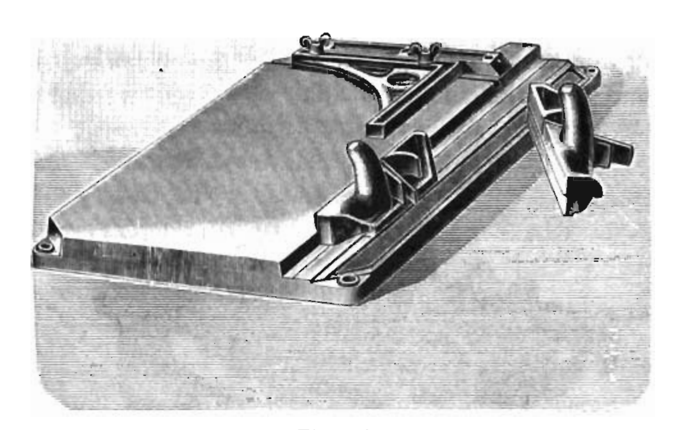


Fig. 147.

Fig. 148.

dass nach dem Aufnageln des Galvanos die richtige Schrifthöhe erreicht ist. Vor dem Aufnageln findet meistens eine nochmalige gründliche Reinigung des Galvanos durch Bürsten mit Schlemmkreide und Salzsäure, Abspülen und Trocknen in reinen sandfreien Sägespänen statt.

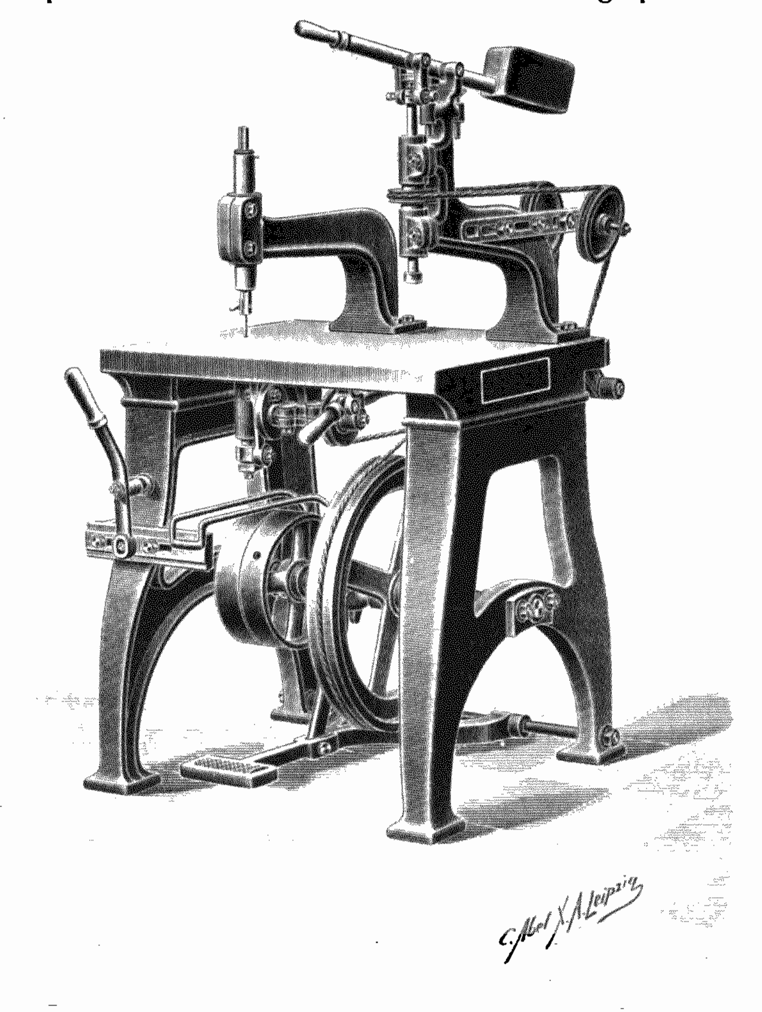


Fig. 149.

Kupferniederschläge von Metallflächen.

Wir haben noch mit einigen Worten des Verfahrens zu gedenken, bei welchem durch Galvanoplastik von einer Metallfläche direkt, ohne Vermittlung von Wachs oder Percha, eine Kopie ge-

macht wird. Ist die abzuformende Metallfläche fett- oder oxydfrei, so würde der Niederschlag so fest haften, dass eine Trennung ohne Beschädigung desselben meist nicht möglich wäre; man ist daher gezwungen, das metallische Original durch eine besondere Vorbereitung in einen Zustand zu bringen, welcher die Loslösung des Niederschlages begünstigt. Dies erfolgt, wenn das Original mit einem öligen Läppchen gut abgerieben wird, sicherer aber noch ist es, das Original schwach zu versilbern und die Versilberung einige Minuten einer Atmosphäre von Schwefelwasserstoff auszusetzen, wodurch sich Schwefelsilber bildet, welches an und für sich den Strom gut leitet, einem Festhaften des Niederschlages auf dem Originale aber hinderlich ist. Behufs Versilberung überpinselt man die wohl gereinigte, fettfreie und durch Abwaschen mit einer verdünnten Cyankaliumlösung (1:20) dekapierte Fläche des Kupfer-, Messing- oder Bronzeoriginals mit einer Lösung von 8 g salpetersaurem Silber und 40 g Cyankalium (98 %) in 1 l Wasser oder taucht besser das Original einige Sekunden in dieses Bad ein, bis die Oberfläche mit einem gleichmässigen Silberhauche überzogen ist. Die Erzeugung der Schwefelsilberschicht geschieht nach dem Seite 569 beschriebenen Verfahren. Das erhaltene Negativ wird man ebenfalls versilbern, durch Schwefelwasserstoff gelb anlaufen lassen und nun einen Kupferniederschlag machen, der die getreue Kopie des Originals darstellt. Statt die Versilberung mit Schwefelwasserstoff zu sulfurieren, kann man sie durch Behandeln mit einer dünnen Lösung von Jod in Alkohol jodieren. Die jodierte Platte setzt man einige Zeit dem Lichte aus, ehe man sie ins Kupferbad bringt.

Um zu verhindern, dass sich an der Rückseite der zu kopierenden Metallfläche Kupfer abscheide, überzieht man die Rückseite mit Asphaltlack, den man vor dem Einbringen der Metallfläche, bezw. Platte in das Bad ganz trocken werden lässt. Ist der Kupferniederschlag genügend stark gewachsen, so entfernt man die Platte aus dem Bade, spült mit Wasser und trocknet, worauf dann die Ränder abgefeilt oder abgeschnitten werden, um die Trennung des Niederschlages vom Original zu ermöglichen.

Selbstverständlich können nur solche Metalle direkt in das Bad gebracht werden, welche von der sauren Kupferlösung nicht angegriffen werden. Stahlstichplatten müssen deshalb erst in einem alkalischen Kupferbade (Seite 304) stark verkupfert werden, und selbst dies schützt häufig genug die Platte nicht vor dem Angefressenwerden. Man wird daher besser und sicherer in der Weise verfahren,

dass man in einem starken Silberbade (Formel I Seite 340) eine so starke Kopie in Silber herstellt, dass sich beide Platten trennen lassen. Die Silberplatte wird man jodieren und von ihr nun wieder eine Kupferplatte galvanoplastisch kopieren, die also der Originalplatte ganz gleich ist und von der nun nach vorheriger Versilberung die erforderliche Anzahl Kopien gemacht werden kann.

Andere galvanische Prozesse. Die in galvanoplastischen Anstalten noch vorkommenden Arbeiten, wie z. B. die Verkupferung von Zinkätzungen, Stereotypplatten, das Vernickeln und Verkobalten derselben und der Galvanos, wie auch das Verstählen der letzteren ist bereits im galvanostegischen Teile beschrieben worden, so dass an dieser Stelle wenige Worte genügen.

Stereotypen werden meistens im sauren Kupferbade verkupfert, da das Stereotypmetall von diesem Bade nicht angegriffen wird; das Kupferbad sollte aber keinen sehr grossen Gehalt an freier Schwefelsäure haben. Selbstverständlich müssen die Platten vor dem Einbringen in das Bad durch Bürsten mit warmer Sodalösung und Schlemmkreide gründlich entfettet werden, um ein gutes Haften des Kupferniederschlages zu erzielen.

Zinkplatten werden in einem cyankalischen Kupferbade (Seite 304 u. ff.) nach vorheriger gründlicher Entfettung verkupfert oder in einem Messingbade (Seite 325 u. ff.) vermessingt. Die Vernickelung erfolgt dann nach den unter „Vernickelung" angegebenen Verfahren.

Herstellung von Schriftmatern. Je nachdem, ob die Originale aus Zink hergestellt sind oder aus einem, gegen das saure Kupferbad indifferenten Material (Blei-Antimon-Wismut-Legierung) bestehen, ist das Verfahren verschieden.

Die Zinkoriginale werden am besten gut vermessingt und der Messingniederschlag wird mittels feinpulverisierten Wiener Kalkes auf einer kleinen Flanellscheibe auf Hochglanz poliert. Dann entfettet man gründlich durch Bürsten mit Ätzkalk, versilbert auf eine der Seite 550 angegebenen Methoden und jodiert. Die Flächen, die keinen Niederschlag erhalten sollen, werden nun mit Wachs isoliert, worauf die Originale ins saure Kupferbad gelangen, aber mit der Vorsicht, dass sie schon vor dem Eintauchen mit der stromführenden Leitungsstange in Kontakt gebracht sind.

Originale aus Hartblei oder ähnlichen Legierungen kann man nach geeigneter Vorrichtung direkt ins Kupferbad hängen, da sich ein starker Kupferniederschlag von diesen Legierungen ziemlich

gut abheben lässt; ein leichtes sparsames Einölen des Originals kann übrigens nicht schaden.

Die Stromdichte, mit welcher das Kupfer abgelagert wird, muss eine geringe sein, um eine stärkere Knospenbildung zu vermeiden. Der Niederschlag wird gewöhnlich bis zu einer Stärke von 2—2$^1/_2$ mm getrieben, dann vom Originale abgelöst und nach Befeilen der Kanten mit Zink oder Messing hintergossen, bez. umgossen, worauf dann die Mater justiert wird.

Über Nickelmatern siehe Nickelgalvanoplastik.

Galvanische Ätzung. Es erscheint angezeigt, die elektrolytische Ätzung an dieser Stelle zu besprechen, da diese Methode der Hauptsache nach für die graphischen Gewerbe in Anwendung kommt und wir werden zunächst einige Ätzverfahren besprechen, welche auf nicht-galvanischem Wege ausgeführt werden.

Die Kenntnis, die verschiedenen Metalle durch Säuren aufzulösen, war jedenfalls schon viele Jahrhunderte bekannt, denn die Arbeiten der Gold-, sowie die der Waffenschmiede um das Jahr 1400 zeigen uns so hervorragende Arbeiten, dass man wohl nicht fehlgeht, die Kenntnis des Ätzens vorauszusetzen. Ebenso sicher dürfen wir annehmen, dass die Nïelloarbeiten der Goldschmiede die Vorboten des noch heute in so hohem Kunstwert stehenden Kupferstiches sind, dessen ältester Abdruck aus dem Jahre 1446 datiert.

Der Kupferstich wird auf vier verschiedene Arten ausgeführt, von welchen uns die „Radiermanier“ am meisten interessant erscheint, weil bei der Herstellung derselben dem Ätzverfahren eine bedeutende Rolle zufällt.

Um einzelne Teile von Metallflächen gegen die Einwirkung der Säuren zu schützen, verwendet man einen sogenannten Deckgrund, welcher aus einer Mischung von 2$^1/_2$ T. Asphalt, 2 T. Wachs, 1 T. Kolophonium und 2 T. schwarzem Pech besteht und heiss aufgetragen werden muss.

Der Kupferstecher verwendet für seine Arbeiten eine andere Zusammenstellung von Harzen, welche wir deshalb unsern Lesern im Nachstehenden wiedergeben, weil sich dieser Deckgrund gegen eine 25prozentige Salpetersäure als gut widerstandsfähig erwiesen hat.

4 T. gelbes Wachs, 4 T. syrischer Asphalt, 1 T. schwarzes Pech und 1 T. weisses Burgunderpech werden geschmolzen, und während des Siedens setzt man unter Umrühren noch 4 T. pulverisierten syrischen Asphalt nach und nach hinzu. Man lässt weiter sieden, bis eine Probe, die man zum Erkalten auf einen Stein ge-

gossen hat, beim Biegen zerbricht, giesst dann die flüssige Mischung in kaltes Wasser und formt daraus kleine Kügelchen, die man später in Terpentinöl lösen kann.

Auf eine plangeschliffene, erwärmte Platte trägt dann der Kupferstecher den oben genannten Deckgrund so dünn auf, dass die Metallfläche goldgelb erscheint. Mittels einer Wachsfackel wird dieser Grund schwarz gefärbt, dann werden die Konturen des zu fertigenden Bildes aufgetragen.

Jetzt beginnt die Arbeit, welche die ganze künstlerische Begabung des Kupferstechers zeigt. Mit einer feinen Radiernadel ritzt er die Konturen des Bildes in den Deckgrund, jedoch ohne das Metall zu verletzen, und vollendet sein Werk durch engere und weitere Strichlagen, bis er glaubt, die erwünschte Wirkung erreicht zu haben.

Solche Arbeiten sind aber noch nicht druckfähig, denn die Linien des Bildes müssen vertieft in der Metallplatte liegen. Letztere wird deshalb mit einem Wachsrand umgeben und der Ätzung mit Salpetersäure, oder in der Neuzeit mit Eisenchlorid, unterworfen. Nach kurzer Einwirkung der anfänglich schwachen Säure haben die feinsten Linien die nötige Tiefe erreicht, die Flüssigkeit wird deshalb abgegossen, die feinen Linien werden gedeckt und eine weitere Ätzung vorgenommen. So fortschreitend, entsteht ein Bild mit immer tiefer aber auch breiter werdenden Linien, welche zum Schluss das Resultat der künstlerischen Befähigung des Stechers zeigen. Solche Platten werden gereinigt, dem Drucker übergeben, können je nach Bedarf verstählt oder durch Galvanoplastik vervielfältigt werden.

Bei der Besprechung dieser einen Manier des Kupferstiches werden wir unwillkürlich auf eine hochinteressante Errungenschaft gelenkt, welche schon deshalb hier erwähnt zu werden verdient, weil die Arbeiten des Ätzers und des Galvanoplastikers in Betracht kommen.

Es ist die „Photogravüre“, durch welche mittels Kupferdruck sowohl kleine als auch sehr umfangreiche Abbildungen von so hohem Kunstwert hergestellt werden, dass sie einen bedeutenden Zweig des heutigen Kunsthandels ausmachen.

Durch die Vorarbeiten sehr verdienstvoller Experimentatoren wissen wir:

1. dass die Gelatine die grösste Quellbarkeit aller Leimsorten besitzt,
2. dass Gelatine in Verbindung mit doppeltchromsaurem Kali, durch die Einwirkung der Lichtstrahlen unlöslich wird, d. h. die Quellbarkeit gänzlich verliert.

Hierauf gründet sich nachstehendes Verfahren. Man nimmt einen Bogen gut geleimten Papiers, legt alle 4 Seiten desselben um, so dass ein 1 cm hoher Rand entsteht. Diesen so vorgerichteten Bogen, welcher jetzt eine Art Schale bildet, legt man auf eine mit einer Wasserwage abgewogene Fläche und giesst eine Lösung darauf, welche aus meist schwarz gefärbter Gelatine besteht. Solche Papiere sind im Handel unter der Bezeichnung „schwarzes Pigment-Papier“ zu kaufen. Dieselben werden in einer Lösung von doppeltchromsaurem Ammonium gebadet, im Finstern getrocknet und aufbewahrt.

Zuerst verschaffen wir uns ein nach dem Original tadellos angefertigtes Diapositiv, legen es in einen Kopierrahmen, bedecken es mit dem präparierten Pigment-Papier und schliessen den Rahmen.

Die Lichtstrahlen, welche durch das Diapositiv hindurch das präparierte Papier treffen, verhärten die Chromgelatineschicht und zwar in denselben Tonabstufungen, welche durch das Diapositiv bedingt sind. Nach genügender Belichtung legen wir das Pigment-Papier in ein Wasserbad, durch welches nach einiger Zeit ein gut wahrnehmbares Reliefbild erscheint. Die unbelichteten Teile quellen stark auf und verlieren den grössten Teil des der Gelatine beigemischten Farbstoffes.

Das Resultat ist also das Gegenteil des von uns benutzten Diapositives.

Inzwischen wird eine feingeschliffene Kupferplatte mittels einer sinnreichen Einrichtung mit einer Schicht von feinstem Asphaltpulver versehen und dieses festgeschmolzen. Hierauf legt man das oben erwähnte Chromgelatinebild und reibt es mit einem sogenannten Quetscher fest. Das Papier lässt sich leicht abziehen, während das Bild an der Kupferplatte haftet. Die Gelatineschicht bildet die Schutzdecke gegen die Einwirkung der nun folgenden Ätzung mittels Eisenchloridlösung.

Es ist leicht erklärlich, dass zu diesen und allen vorhergehenden Manipulationen viele Geschicklichkeit und jahrelange Erfahrungen nötig sind, wenn Resultate erreicht werden sollen, wie wir solche täglich in den Kunsthandlungen bewundern können.

Will man die Galvanoplastik zur Herstellung solcher Kupferdruckplatten benutzen, so verwendet man eine Glas- oder Metallplatte, überzieht sie mit der oben beschriebenen Chromgelatine, belichtet dieselbe unter einem photographischen Glasnegativ, lässt aufquellen und legt die Platte kurze Zeit in ein Bad einer schwachen

Chromalaunlösung. Die Schicht ist jetzt so gehärtet, dass man eine Wachsform herstellen und ein Galvano anfertigen kann.

Dieses Verfahren nennt man die „Photo-Galvanographie“, über welche Ottomar Volkmer, Direktor der k. k. Hof- und Staatsdruckerei in Wien, ein hochinteressantes Buch geschrieben hat; es ist bei W. Knapp in Halle a. d. S. erschienen und jedem Interessenten auf wärmste zu empfehlen.

Die oben besprochene Quellbarkeit der Gelatine, sowie die Unlöslichkeit derselben, haben zur Herstellung des „Lichtdruckes“ geführt. Die Manipulationen bei der Anfertigung der hierzu nötigen Druckplatten sind nur wenig von denen der Photo-Galvanographie verschieden.

Man nimmt eine 5 bis 7 cm starke Glasplatte, übergiesst sie mit einer Chromgelatineschicht, welche diesmal aber nicht gefärbt ist, und bringt die Glasplatte in einen Trockenofen, welcher bis auf 45 Grad erhitzt werden kann. Hierauf folgt die Belichtung unter einem photographischen Negativ und später das Auswässern, bezw. Aufquellen der Gelatineschicht.

Jetzt zeigt sich noch eine andere Eigenschaft der Chromgelatine; sie ist an den von den Lichtstrahlen getroffenen, also unlöslich gewordenen Teilen sehr empfänglich für Fettfarben geworden. Wenn nun der Lichtdrucker eine solche Glasplatte mit einem feuchten Schwamme überwischt und dann mittels einer geeigneten Walze und Farbe einschwärzt, so entsteht vor unseren Augen auf der Glasplatte ein Bild, welches alle Details des benutzten Negativs zeigt. Legt man auf dieses Bild einen Bogen Druckpapier und zieht beides durch die Lichtdruckpresse, so haftet die Farbe am Papier und zeigt uns eine jener hochfeinen Abbildungen, welche unter dem Namen „Lichtdruck“ bekannt sind.

Ein Ätzverfahren, welches alle gemachten Erfahrungen im Metallätzen in sich schliesst und durch die Fortschritte in der Photographie sich ein grosses Arbeitsfeld erobert hat, ist die

Zinkographie. Alle Druckplatten, welche durch dieses Verfahren erzielt werden, sind für den Buchdruck bestimmt und müssen, dem Charakter des Hochdruckes entsprechend, alle Linien und Punkte des Bildes erhaben zeigen, während alle Stellen, welche beim Abdruck die weissen Teile des Bildes ergeben, möglichst tief in der Druckplatte liegen müssen. Es ist leicht begreiflich, dass durch dieses Erfordernis die höchsten Anforderungen an das Ätzverfahren

gestellt werden müssen und daher auch recht lange Übung und Ausdauer nötig ist, um hierin Vorzügliches zu leisten.

Im nachstehenden übergehen wir alle früheren Versuche und werden nur dasjenige Verfahren besprechen, das sich als durchaus praktisch bewährt hat.

Auf fein- und plangeschliffene Zinkplatten werden alle frisch angefertigten Abdrucke umgedruckt, ebenso benutzt man Zeichnungen, welche auf präpariertem Papier mit geeigneter Tusche ausgeführt wurden.

Sind die Umdrucke gelungen und einzelne Fehler durch Retouche beseitigt, so wird die Metallplatte mit feinstem Harzpuder überschüttet und mittels Pinsel in die Punkte und Linien der Zeichnung eingerieben. Da an den nicht bedruckten Teilen der Metallplatte kein Puder haftet, so können wir dieselbe auf einen Wärmeherd legen und stark erhitzen. Hierdurch geht das Puder mit der Druckfarbe eine innige Verbindung ein und ergibt eine Schicht, welche einer schwachen Salpetersäure gut widersteht.

Nach einer kurzen Dauer des Ätzens in verdünnter Salpetersäure zeigt sich an allen Linien und Punkten des Umdruckes ein feines Silberrändchen, welches durch das Fortspülen des aufgelösten Metalles entstanden ist.

Würde man nun das Ätzen fortsetzen, so würden alle Punkte und Linien durch die Säure auch seitlich angegriffen, es würde ein Unterätzen stattfinden und alle feinen Teile des Bildes würden verschwinden. Wir sind deshalb gezwungen, eine neue Schutzdecke aufzutragen, welche nicht allein die Oberfläche der Linien und Punkte deckt, sondern auch das oben erwähnte Silberrändchen gegen ein Unterfressen schützt. Hierzu verwendet der geübte Ätzer eine Steindruckwalze und eine geeignete Ätzfarbe, pudert die Zeichnung ein und erhitzt die Platte wie vor der ersten Ätzung. In derselben Weise fortfahrend, werden die Manipulationen so oft wiederholt, bis die Platte die für den Buchdruck erforderliche Tiefe hat. Ist schliesslich alles unnötige Metall mittels der Laubsäge beseitigt und die Ätzung auf einen Holzfuss genagelt, so kann dieselbe dem Setzer zum Einreihen in den Typensatz übergeben werden.

Wollen wir aber die uns zur Reproduktion übergebenen Originale vergrössert und verkleinert wiedergeben, so lassen wir uns zuerst ein photographisches Negativ des Vorbildes anfertigen, um dasselbe später direkt auf die Zinkplatte zu kopieren. Für diesen Zweck übergiesst man die letztere mit einer Asphaltlösung oder mit einer

Mischung von Ei oder Leim und doppeltchromsaurem Ammonium, legt das Negativ darauf und lässt die Lichtstrahlen einwirken.

Das Resultat ist dasselbe, wie wir es bei der Photogravüre und beim Lichtdruck kennen gelernt haben. Der Ätzer erhält ein Bild, welches er genau wie die umgedruckten Abbildungen behandelt, d. h. pudert, erhitzt und ätzt.

Eine andere photographische Übertragungsart geschieht mittels Umdruck.

Ein mit Chromgelatine bestrichener Bogen wird im Dunkeln getrocknet, unter einem Negativ in den Kopierrahmen gelegt und so lange dem Lichte ausgesetzt, bis ein schönes, kastanienbraunes Bild sichtbar geworden ist. Das Chromsalz wird im Wasserbade gelöst, das Bild mit Umdruckfarbe eingeschwärzt und nach dem Eintrocknen auf die Metallplatte übertragen.

Dieses letztere Verfahren ist das bei weitem beliebtere, weil der ganze Vorgang von Stufe zu Stufe beobachtet werden kann und dadurch ein sicherer Erfolg gewährleistet wird.

Bis jetzt haben wir nur von Punkten und Linien gesprochen, denn aus solchen müssen die Originale zusammengesetzt sein, wenn sie für die bisher beschriebenen Reproduktionsverfahren geeignet sein sollen. Die Photographie ermöglicht es uns aber auch Tuschzeichnungen, Photographien, Aquarelle u. s. w. in Buchdruckplatten umzuwandeln.

Für diesen Zweck benutzt der Photograph eine Glasplatte, welche mit einer sehr feinen Liniatur (Raster) versehen ist, stellt dieselbe zwischen die lichtempfindliche Glasplatte und das Original und fertigt uns ein Negativ, welches aus Millionen kleiner Punkte zusammengesetzt ist, trotzdem aber alle Schattierungen des Originals wiedergibt. Dies Verfahren, welches man „Autotypie“ nennt, wird heute so vielfach angewandt und ist so grossartig verbessert worden, dass man noch gar nicht feststellen kann, wann die höchsten Leistungen des Ätzverfahrens in Verbindung mit der Photographie erreicht sein werden.

Die Errungenschaften in der Photographie erweitern das Arbeitsfeld des Ätzers fast täglich, darf man sich doch schon heute der Hoffnung hingeben, durch dieselbe solche Buchdruckplatten herzustellen, welche, in drei Farben gedruckt, Abbildungen ergeben, welche der Steindrucker bisher nur mit sehr vielen Farbsteinen erreichen konnte. Es ist durchaus nicht unmöglich, dass man in nächster Zeit zur Ausübung dieser oben besprochenen Ätzverfahren

auch den galvanischen Strom benutzen wird, und deshalb werden wir im Nachstehenden einige Winke für den Galvanoplastiker niederlegen.

Bei dem Ätzen von Stahl-, Kupfer- oder Zinkplatten auf nicht-galvanischem Wege wird, wie wir oben gesehen, die zu ätzende Platte mit einem Deckgrunde überzogen, auf diesen wird die Zeichnung übertragen und mit einer Radiernadel die Zeichnung radiert, d. h. das Metall wird der Zeichnung entsprechend blossgelegt. Die Ränder der Platte erhöht man durch Wachs und giesst auf die Platte verdünnte Salpetersäure oder andere Lösungen, die das Grundmetall angreifen und folglich die Zeichnung vertieft ätzen.

Die dabei auftretenden schädlichen Säuredämpfe, das seitliche Unterfressen der Linien und mehrere andere Übelstände haben dazu geführt, das Ätzen durch den Strom, also auf galvanischem Wege bewirken zu lassen, wodurch nicht allein diese Übelstände beseitigt sind, sondern auch schnelleres und zuverlässigeres Arbeiten ermöglicht ist. Die Platten werden genau so behandelt, wie gewöhnlich, statt sie aber mit einem erhöhten Wachsrande zu umgeben und Säure aufzugiessen, hängt man sie als Anode, also mit dem positiven Pole verbunden, in die geeignete Lösung, während mit dem negativen Pole eine gleich grosse Metallplatte verbunden, und der ersteren parallel in die Lösung eingehängt wird; der am positiven Pole auftretende Säurerest löst das Metall hierbei auf.

Für Kupferplatten, welche geätzt werden sollen, bedient man sich des gewöhnlichen sauren Kupferbades, für Zinkplatten einer Lösung von Zinkvitriol, für Stahlplatten einer Lösung von Eisenvitriol oder von Chlorammonium, für Messing einer Eisenchloridlösung; statt der Metallsalzbäder kann man auch reines Wasser, welches mit Schwefel- oder Salzsäure, resp. Salpetersäure schwach angesäuert ist, verwenden.

Als Deckgrund oder Ätzgrund dient die bereits oben erwähnte geschmolzene Harz-Wachs-Mischung oder der säurebeständige Firnis (Seite 552).

Da man die Stärke des Stromes in der Gewalt hat, so kann man so tief ätzen, wie man will, man kann gewisse Partien weniger tief ätzen als andere, um allerlei Abtönungen zu erzielen, und führt das letztere dadurch aus, dass man die Platte aus dem Bade nimmt, abwäscht und trocknet, die nicht weiter zu ätzenden Partien mit Lack deckt und nun die Platte in das Bad zurückbringt.

In erhabener Manier lassen sich auf diese Weise Druckplatten herstellen, wenn man die blossgelegte Zeichnung einer Kupfer-

platte im galvanoplastischen Kupferbade schwach anätzt und dann die Platte als Ware mit dem negativen Pole in Berührung bringt, während als Anode eine Platte aus chemisch reinem Kupfer eingehängt wird. Das galvanoplastisch niedergeschlagene Kupfer verwächst fest mit dem rauh geätzten Kupfer der radierten Platte zusammen, und nach Entfernung des Ätzgrundes mit Benzin oder Terpentinöl erscheint die Zeichnung erhaben.

Heliographie. Das von Pretsch*) erfundene, von Scamoni**) verbesserte heliographische Verfahren besteht darin, dass von einem Stiche oder einem anderen zu reproduzierenden Objekte auf photographischem Wege ein gutes Negativ genommen, mit Eisenvitriol entwickelt und mit Pyrogallussäure und Silberlösung verstärkt, hierauf mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron fixiert wird, ganz wie es für die Herstellung photographischer Negative üblich ist. Es findet nun noch eine zweite Verstärkung mit einer Lösung von Quecksilberchlorid statt, bis die Schicht hellgrau erscheint, worauf tüchtig gewaschen und durch Aufgiessen einer verdünnten Cyankaliumlösung die Lichtpartien des Bildes intensiv geschwärzt werden. Wie beim photographischen Prozesse müssen die Lösungen reichlich und ohne Absetzen aufgegossen werden, da anderenfalls Streifen und Flecken entstehen. Nach vollkommener Waschung wird die Platte getrocknet, wodurch eine weitere Verstärkung stattfindet, und schliesslich mit farblosem Negativfirnis überzogen. Von diesem Negativ nimmt man nun ein positives Kollodiumbild, entwickelt, verstärkt und fixiert es auf gleiche Weise und fährt mit der Verstärkung durch Pyrogallussäure und Silberlösung fort, bis eine ziemlich auffällige Erhöhung des Bildes bemerkbar ist. Nach sorgfältigem Waschen giesst man auf die horizontal liegende Platte eine ziemlich konzentrierte Quecksilberchloridlösung, die öfters erneuert wird, bis das anfänglich tief geschwärzte Bild eine fast weisse Färbung und merkliche Verstärkung seiner Linien erlangt hat, und wäscht mit destilliertem Wasser, dann mit verdünnter Jodkaliumlösung und schliesslich mit etwas ammoniakhaltigem Wasser, wodurch das Bild erst eine grünliche, dann braune, endlich violett-braune Färbung erhält. Nach dem Abtropfen der Platte kann man nochmals stufenweise mit Lösungen von Platinchlorid, Gold-

*) Ob das F. von Egloffstein im Jahre 1865 in Nordamerika patentierte heliographische Verfahren mit dem von Pretsch identisch ist, dürfte zu bezweifeln sein.

**) Georg Scamoni, Handb. der Heliographie. Berlin, R. Friedländer & Co.

chlorid, Eisenvitriollösung und verdünnter Pyrogallussäure behandeln, welche letztere auf die pulverigen Metallniederschläge festigend wirkt. Das metallische Relief ist nun fertig, die Schicht wird über Spiritus langsam getrocknet und die beinahe erkaltete Platte rasch mit einem dünnen Harzfirnis überzogen, der nach flüchtigem Trocknen noch genügend Klebrigkeit besitzt, um eine feine Graphitschicht, die mit Watte aufgetragen wird, gleichmässig festzuhalten. Der Rand der Platte wird schliesslich mit Wachs umgeben und es gelangt dieselbe mit Leitungsdrähten und Fühlern versehen zur Reproduktion in das galvanoplastische Kupferbad. Bezüglich weiterer Details über die heliographischen Verfahren sei auf das bereits zitierte Handbuch von Scamoni verwiesen.

Elektrogravüre. In anderer Weise macht Rieder*) von der galvanischen Ätzung in Stahl Gebrauch zur Herstellung von Prägestempeln für Münzen, Prägeplatten für die verschiedensten Industriezweige, Reliefs u. A. Bekanntlich ist die Gravierung in Stahl eine mühevolle und schwierige Arbeit und es ist daher der Ersatz des Gravierens durch die galvanische Ätzung als ein grosser Fortschritt zu bezeichnen. Das patentierte Riedersche Verfahren besteht in folgendem, wobei angenommen werden soll, dass es sich um Herstellung eines Prägestempels handelt, mittels welchem Reliefs in Metallplatten geprägt werden sollen:

Man stellt das Relief zunächst in einer leicht zu bearbeitenden Masse, Holz, Wachs oder dergleichen her, und nimmt hiervon eine Kopie in Gips. Die etwa 10—20 und mehr Millimeter starke Gipsplatte setzt man in einen Metallzylinder derart ein, dass eine Gipsfläche von 3—4 mm über den Rand des Metallzylinders herausragt. Dieser, das Gipsmodell fassende Zylinder befindet sich in einem Gefässe befestigt, welches eine Lösung von Chlorammonium und eine mit dem negativen Pole der Stromquelle verbundene Metallspirale enthält. Durch eine geeignete mechanische Vorrichtung wird das Gefäss samt dem das Modell haltenden Zylinder gegen die mit dem positiven Pole verbundene Stahlplatte gedrückt.

Der Vorgang ist nun folgender. Der poröse Gips saugt sich mit der Chlorammoniumlösung voll, die Stahlplatte wird zunächst nur von dem höchsten Reliefpunkt berührt, der Strom tritt in Tätigkeit und löst den Stahl an der Berührungsstelle auf. Die gebildete Eisenchlorürlösung sinkt in den Kapillaren des Gipses nach unten,

*) D. R. P. 95081.

so dass immer neue Mengen des Elektrolyts auf die Stahlplatte wirken; die Ätzung schreitet fort, es gelangen allmählich alle Partien des Gipsmodells mit der Stahlplatte in Berührung, und zu dieser Zeit ist die Ätzung vollendet.

So einfach, wie hier der theoretische Vorgang beschrieben ist, gestaltet sich die Ausführung des Verfahrens in der Praxis nicht. Der im Stahle vorhandene Kohlenstoff und die übrigen Beimischungen, Silicium u. a., verhindern die gleichmässige Ätzung und müssen daher zeitweilig von der Ätzfläche mechanisch entfernt werden. Zu diesem Zwecke muss das den Elektrolyten und das Modell enthaltende Gefäss gesenkt, die Stahlplatte dem Apparate entnommen und gereinigt werden, und es ist leicht ersichtlich, dass nur dann eine dem Modelle entsprechende genaue Ätzung stattfinden kann, wenn die Hauptteile, nämlich Stahlplatte und Modell nach der Reinigung mathematisch genau dieselbe Lage und Stellung einnehmen, wie vorher, derart, dass das Modell genau gegen dieselben Stellen der Stahlplatte drückt, wie bei der ersten Ingangsetzung der Ätzung.

Im Vereine mit Dr. G. Langbein & Co. hat Rieder einen Apparat konstruiert, der so präzis gearbeitet ist, dass obige Bedingungen erfüllt werden. Die Reinigung der Stahlplatte findet bei demselben mittels einer durch Elektromotor getriebenen Zirkularbürste statt, und die in grossem Masstabe durchgeführten Versuche haben ergeben, dass sich dieses Verfahren für viele Zwecke sehr gut eignet, wenn es auch nicht die Handgraveure überflüssig zu machen vermag. In der Hand der letzteren ist es aber ein vorzügliches Hilfsmittel zur Erlangung absolut naturgetreuer Gravüren nach Modellen in Wachs oder dergl., und es gestattet die Herstellung der gravierten Stempel, Platten u. s. w. in sehr kurzer Zeit. Die letzte Retouche und Politur muss durch die Hand des Graveurs erfolgen, da die geätzte Fläche, der Natur des porösen Gipsmodells entsprechend, nur einen geringen Glanz zeigt. Weitere Details würden den Rahmen dieses Handbuches überschreiten und müssen deshalb Interessenten an die Firma Elektrogravüre, G. m. b. H. in Leipzig-S. verwiesen werden, welche die Patente erworben hat und die Elektrograviermaschinen baut.

B. Die galvanoplastische Reproduktion plastischer Objekte,

wie Büsten, Vasen u. s. w. erfordert ein wesentlich anderes Verfahren zur Herstellung der Formen, als es oben für die graphischen Künste anwendbar beschrieben worden ist, und es richtet sich ganz

nach der Natur des Originals, in welchem Material dasselbe abgeformt wird. Ausser den bereits genannten Materialien für die Formen, Guttapercha und Wachs, kommen hierfür noch leichtflüssige Metalle, Ölguttapercha, Gips und Leim, in Betracht. Verträgt das Original eine Erwärmung auf ungefähr 110° C., so kann man einen Abguss in einer der nachfolgend verzeichneten leichtflüssigen Legierungen machen, verträgt es Hitze und Druck, so wird man am besten in Guttapercha formen, darf kein Druck, aber geringe Hitze angewendet werden, so kann man zur Ölguttapercha greifen, darf aber weder Hitze noch Druck beim Abformen angewendet werden, so kann man nur in Gips oder in Leim die Formen ausführen. Für die Art des Abformens und das zu wählende Material ist ferner massgebend, ob stark reliefierte Flächen, oder plastisch runde Körper vorliegen, ob hervorragende Teile unterschnitten sind und ob sich die Form ohne weiteres davon trennen lässt, oder ob, wenn dies nicht der Fall, das Original zerlegt und in einzelnen Teilen geformt werden muss.

Über die Praxis der Formerei existiert eine Anzahl Handbücher*), auf die wir hier verweisen müssen, und wollen nur der Hauptsache nach angeben, wie sich der Praktiker bei den gangbaren und am häufigsten herzustellenden Reproduktionen zu verhalten hat.

Nicht unterschnittene, reliefierte Flächen formen sich leicht ab in einer elastischen Masse wie Guttapercha oder Wachs, unterschnittene Reliefs und besonders plastisch runde Gegenstände aber verlangen meist eine Kern- oder Stückform aus Gips und werden gewöhnlich vor dem Abformen zerlegt. Natürlich wird man mit dem Zerlegen nicht weiter gehen, als absolut notwendig ist, denn die einzelnen niedergeschlagenen Teile müssen durch eine Lötnaht wieder vereinigt werden; dies erfordert Mühe und sauberes, vorsichtiges Arbeiten, und die Lötnaht selbst muss überarbeitet und unsichtbar gemacht werden. Man wird deshalb vermeiden, die Schnittfläche durch Ornamente oder durch Partien zu legen, auf deren allergetreueste Wiedergabe es in erster Linie ankommt, sondern man wird sie möglichst über glatte Flächen, Kanten u. s. w. legen, wo die spätere Vereinigung durch die Lötnaht nicht stört. Köpfe und Büsten werden stets in Kernform und stückweise ausgeführt, wenn man nicht in der geschlossenen Form selbst die ganze Figur in einem Stücke niederschlagen will.

*) U. a. v. Kress, Handbuch der Galvanoplastik.

Die Zerlegung geschieht entweder in der Mittellinie des Kopfes durch die Nase, die spätere Vereinigung macht aber viel Mühe, wenn die Kopie dem Originale ganz genau treu werden soll; andere teilen die Form von Ohr zu Ohr, was aber wieder den Nachteil hat, dass die der Nase entsprechende tiefste Stelle der Form im Niederschlage am dünnsten ausfällt. Es ist deshalb vorgeschlagen worden, zwei Schnitte zu legen, so dass drei Teile entstehen, den einen Schnitt vom Ohr am Beginn des Haarwuchses herüber bis zum anderen Ohr, den zweiten vor demselben in der Tiefe herum in der Richtung abwärts hinter dem Unterkiefer in die Fuge, wo der Kopf an den Hals stösst, in dieser unter dem Kinn hindurch, ebenso aufwärts zum anderen Ohr und vor demselben herum zum Beginne des Haares. Bei männlichen, bärtigen Köpfen legt man den Schnitt in die Kontur des Bartes, nicht in die Fuge am Halse hinter dem Barte.

Formen mit Ölpercha. Ölguttapercha hat den Vorteil, dass man den grössten, schild-, tassenförmigen oder halbrunden Gegenstand ohne Anwendung irgend eines Drucks mit allen Unterschneidungen abformen kann, was sonst nur mit Leim ausführbar ist. Die Form lässt sich leicht vom Originale, wie auch vom Niederschlage ablösen, was ein grosser Vorzug ist; dagegen muss als Nachteil der Ölguttapercha hervorgehoben werden, dass sie sich durch die öftere Anwendung verschlechtert, bei zu heissem Arbeiten anbrennt und dadurch eine schwierige Trennung vom Originale, sowie auch Bildung von Luftblasen resultiert. Andererseits darf auch wiederum die Hitze nicht zu gering sein, da sonst die Schärfe der Abformung leiden würde.

Man stellt die Ölpercha durch Erhitzen von 20 T. Guttapercha, 9 T. Mineralöl und 6 T. Asphalt her.

Das leicht eingeölte Original, möglichst aus Kupfer bestehend, legt man auf eine Eisenplatte und erwärmt letztere durch eine Flamme so weit, dass man das Original eben noch einen kurzen Augenblick mit der Hand festhalten kann. Dann wird die auf dem Sandbade erwärmte und gut durchgerührte Ölpercha in langsamem Strahle auf das Original gebracht, und das Original samt der Heizplatte nach oberflächlichem Erstarren der Ölpercha in kaltes Wasser gelegt, wo die vollständige Erstarrung bald erfolgt.

Will man unter der Presse oder aus freier Hand mit Ölpercha einformen, so ist die erwärmte Masse in kaltes Wasser zu giessen und dann bis zur Konsistenz eines steifen Teiges durchzukneten.

Formen mit Guttapercha. Um runde Gegenstände in Guttapercha zu formen, muss man die erweichte Percha mit nassen Händen auf das eingeölte Original aufkneten, oder kann sie auch in einem Mantel von Eisen oder Zink unter der Presse formen, um zu verhüten, dass einige Teile stärkeren Druck erhalten als andere, und um eine gleichmässige dicke Guttaperchaschicht auf allen Teilen zu erzielen. Im übrigen ist alles früher Seite 522 über Formen in Guttapercha Angeführte zu berücksichtigen.

Metallformen. Die zur Herstellung von Formen vorgeschlagenen Metallegierungen sind folgende:



(I)	2 T. Blei 3 T. Zinn 5 T. Wismut	Schmelzpunkt 100° C.
(II)	5 T. Blei 3 T. Zinn 8 T. Wismut	Schmelzpunkt 85° C.
(III)	2 T. Blei 3 T. Zinn 5 T. Wismut 1 T. Quecksilber	Schmelzpunkt 70° C.

Der Vorteil der Metallformen besteht darin, dass das Metall den Strom gut leitet und dass sich infolgedessen viel gleichmässiger starke Niederschläge erzielen lassen, als auf nicht metallischen Formen, welche durch Graphit leitend gemacht worden sind; die mehr oder weniger krystallinische Struktur der Legierungen ist aber ein grosser Übelstand und hat verhindert, dass ihr Gebrauch ein allgemeiner geworden ist. Böttger will das grobkörnige Gefüge bei einer Mischung von 8 T. Blei, 3 T. Zinn und 8 T. Wismut, welche bei 108° C. schmilzt, verringert gefunden haben.

Die mit Quecksilber legierten Mischungen lassen sich nur zum Abformen von Eisenoriginalen verwenden, da Originale aus anderen Metallen amalgamiert und verdorben werden würden; ferner können Teile des Quecksilbers in den Kupferniederschlag übergehen und diesen brüchig machen, weshalb die Anwendung der durch niedrigen Schmelzpunkt ausgezeichneten, quecksilberhaltigen Legierungen nicht empfehlenswert ist.

Um in Metallegierungen zu formen, legt man den eingeölten Gegenstand auf den Boden eines flachen Gefässes und giesst das

flüssige Metall auf, oder man giesst dieses in ein Kästchen, entfernt durch Abziehen mit einem Stück starken Papiers die Oxydschicht und drückt das Modell in das eben erstarren wollende Metall fest ein; in einem wie im anderen Falle sind Luftbläschen häufig nicht zu vermeiden, die den Abdruck unbrauchbar machen.

Gipsformen werden für Kern- oder Stückformen bei Originalen angewendet, welche so stark unterschnitten sind, dass sich eine aus einem Stücke bestehende Form gar nicht loslösen lassen würde.

Dilettanten, welche Münzen und Medaillen galvanoplastisch reproduzieren, wählen meistens auch den Gips als Formmaterial, weil dessen Anwendung ziemlich einfach ist und keine Hilfsapparate bedingt. Handelt es sich um die Abformung einer Münze oder einer Medaille aus Metall, oder eines kleinen Reliefs aus Gips, so verfährt man folgendermassen: Das Original wird sorgfältig graphitiert oder mit einer Seifenlösung befeuchtet, der Rand desselben wird mit einem entsprechend höheren Blatte starken Papiers, das durch Siegellack zusammengehalten wird, derart umwickelt, dass sich ein Kästchen bildet, dessen Boden aus dem abzuformenden Gegenstande besteht, und das Ganze wird in Sand gestellt, um ein Herausfliessen des Gipsbreies zu verhindern, falls zwischen Papier und Rand des Objektes eine Fuge geblieben sein sollte. Man mischt nun frisch gebrannten Gips mit Wasser zu einem dünnen Brei, streicht von demselben mittels Pinsels auf die Medaille auf und giesst dann das Kästchen voll; würde man ohne vorheriges Auftragen von Gips mit dem Pinsel den Brei aufgiessen, so könnten Luftbläschen eingeschlossen bleiben, was vermieden werden muss. Man lässt nun den Gips erhärten, was meistens nach 8—10 Minuten erfolgt ist, entfernt den Papierrand und schabt mit einem stumpfen Messer den etwa zwischen Papier und Objekt getretenen Gips ab, worauf sich der Abguss, sofern die Form genügend graphitiert oder eingeseift, resp., geölt war, leicht abheben lassen muss. Die Form ist dann nach einem der später zu beschreibenden Verfahren dicht und leitend zu machen.

Mühsam gestaltet sich die Herstellung von Kernen oder Stücken in Gips, wenn grosse, plastische Gegenstände mit unterschnittenen Flächen oder unterschnittenen Reliefs abzuformen sind, denn jeder einzelne Kern muss sich ohne Beschädigung vom Originale leicht abheben lassen, muss sich aber auch an den Nachbarkernen vollkommen und gut anschliessen, und es erfordert daher Nachdenken, von welchen Teilen man separate Kerne macht, oder mit anderen

Worten, in wie viele Kerne man die Form zerlegt. Man verfährt nun, nachdem der Plan festgestellt ist, folgendermassen: Eine Partie des Objekts ölt man ein, wenn es aus Metall besteht, oder seift es ein, wenn es aus Gips, Marmor, Holz u. s. f. besteht, und trägt vom dünnflüssigen Gipsbrei, bei dessen Bereitung durch kräftiges Durchrühren mit einem Spatel der Klümpchenbildung entgegenzuarbeiten ist, mittels Pinsels auf und vermeidet hierbei, dass sich durch den Pinselstrich Luftbläschen bilden und festsetzen. Ist der dünne Anstrich erhärtert, so verstärkt man die Gipsschicht durch Auftragen des Breies mit einem Hornspatel bis zu 25—30 mm Dicke und lässt vollkommen erhärten. Nachdem dies geschehen, hebt man den Kern ab, schneidet oder sägt die Kanten vieleckig glatt ab und legt den Kern wieder auf die ihm entsprechende Partie des Originals. Man ölt oder seift nun die benachbarte Partie des Originals, gleichzeitig aber auch die glatten Kanten des ersten Kernes, die mit dem jetzt zu formenden Kerne in Berührung kommen, ein und verfährt zur Herstellung des zweiten Kernes genau in der gleichen Manier, wie beim ersten Kerne, bearbeitet den hartgewordenen zweiten Kern an den Kanten, legt auch diesen zum ersten wieder auf das Original und fährt so fort, bis das Original in seiner Totalität in einzelnen, gut aneinander passenden Kernen abgeformt ist. Um das Herabfallen schon fertiger Kerne zu verhindern und diese in fester Lage auf dem Originale zu erhalten, bindet man die fertigen mit Bleidraht fest oder verwendet Klemmen aus Messingdraht oder Blech. Ist nun eine grössere Partie des Originals, z. B. eine Hälfte einer Statue, in einzelnen Kernen geformt, so fertigt man die sogenannte Schale oder den Mantel an, d. h. man überzieht alle Kerne auf der Rückseite mit einer gemeinschaftlichen Gipskruste, welche die Kerne vereinigt hält; diesen Mantel macht man am besten nicht zu dünn, um grössere Widerstandsfähigkeit zu erzielen.

Wenn auf die angegebene Weise das ganze Original abgeformt, die Kerne in entsprechender Anzahl mit dem Mantel versehen sind, so lässt man die Formen in einem Trockenofen vollkommen austrocknen, was man am besten am hellen Klange beim Anklopfen erkennt.

Dichtmachen der Gipsformen. Es ist nun zunächst der Gips für Flüssigkeiten undurchdringlich zu machen, denn andernfalls würden die Formen das saure Kupferbad aufsaugen, in den Poren des Gipses würde sich Kupfer ablagern, die Formen würden also einmal verdorben, die Kopie andererseits nicht mit dem glatten

Äussern des Originals, sondern mit Rauheiten erhalten werden. Dieses Dichtmachen geschieht entweder dadurch, dass man die porösen Formen mit Wachs oder Stearin tränkt, bis sie nichts weiter von diesen Stoffen aufzunehmen vermögen, oder dass man sie mit einer Lackschicht bedeckt. Für grosse Formen wählt man meistens das letzte Verfahren, bei kleineren dagegen das Dichtmachen durch geschmolzenes Wachs oder Stearin. Im ersteren Falle überstreicht man die Bildfläche mit nicht zu dickem Leinölfirnis, welcher rasch von dem Gipse aufgesaugt wird, und wiederholt dies nach jedesmaligem Trocknen so lange, bis man die Überzeugung erlangt hat, dass die Formen dicht sind, und lässt dann vollkommen trocknen.

Besser und vollkommener ist das Dichtmachen der Formen durch Wachs oder Stearin. Man bringt die erhitzten Formen in eine mit geschmolzenem Wachse oder Stearin gefüllte Wanne, derart, dass die Kernstücke auf der Formseite nicht mit dem Wachse in Berührung kommen, sondern sich infolge ihrer Kapillarität von der Rückseite aus mit Wachs vollsaugen; es ist dies aber je nach der Form der Kerne nicht immer tunlich und lässt man dann in solchem Falle dieselben ganz untertauchen, bis keine Luftbläschen mehr entweichen, und legt sie nach dem Herausheben aus dem Wachsbade in den Trockenofen, die Bildseite nach oben, wobei das schmelzende Wachs infolge seiner Schwere nach unten sickert und die Bildseite dadurch vom Überschusse befreit wird.

Um zu verhindern, dass sich das Wachs zu weit von der Bildfläche entferne, schreckt man die Form mit kaltem Wasser in dem Augenblicke ab, wenn man bemerkt, dass der Wachsüberschuss von der Bildfläche nach dem Innern eben eingedrungen ist. Ist die Bildfläche stark reliefiert, so kann es vorkommen, dass die erhabensten Partien schon von Wachs befreit sind, während die tieferen noch reichlich Wachs haben, man muss dann selbstverständlich warten, bis auch der Wachsüberschuss der tieferen Partien eingesaugt ist, ehe man mit Wasser abschreckt. Dann muss man aber nach dem Trocknen der Formen die Bildfläche noch mit Guttaperchalack überziehen, damit diejenigen Hochreliefs, welche etwa zu weit vom Wachse entblösst worden sind, wieder dicht werden. Die Herstellung des Guttaperchalackes, welcher auch bei der Überzugsgalvanoplastik vielfach Verwendung findet geschieht folgendermassen:

Fein geschnittene Guttapercha bringt man in ein weithalsiges, mit eingeriebenem Glasstöpsel versehenes Pulverglas und füllt mit einer Mischung aus gleichen Raumteilen von Äther und Benzol auf.

Unter häufigem Umschütteln lässt man die Flasche mehrere Wochen an einem mässig temperierten Orte stehen, in welcher Zeit sich so viel Percha löst, als die Lösungsmittel aufzunehmen vermögen.

Greif liess sich zum Dichtmachen poröser, nicht metallischer Formen zum Zwecke der späteren Herstellung eines Kupferniederschlages folgendes Verfahren patentieren. Das Imprägnierungsmittel besteht aus ca. 70 T. Steinkohlenteerpech, 20 T. Reten (Methylpropylphenantren) und 10 T. Naphtalin. Die Mischung wird durch Dampf geschmolzen, der zu imprägnierende Körper in die leichtflüssige Masse eingetaucht. Nach kurzer Zeit herausgenommen, soll die Imprägnation bis tief ins Innere hinein erfolgt sein; der Überschuss ist leicht durch Ablaufenlassen zu entfernen. Im übrigen sei auf die Patentschrift verwiesen.

Der Raum dieses Buches gestattet uns nicht, auf weitere Details der Herstellung der Gipsformen näher eingehen zu können, und es werden die Praktiker, für welche dieses Handbuch bestimmt ist, wohl kaum in die Lage kommen, solche umfangreiche galvanoplastische Reproduktionen grosser Objekte auszuführen; die Etablissements aber, die sich speziell mit solchen Arbeiten beschäftigen, haben zum Teil ihre, wenn auch nicht im Prinzipe, so doch in den Arten der Ausführung, verschiedenen Verfahren, deren Beschreibung zu weit führen würde.

Leitendmachen auf trocknem Wege. Die in Wachs gesetzten, resp. lackierten Formen werden nun durch Graphit leitend gemacht, und es weicht diese Operation nicht von der beim Graphitieren der Formen für die graphischen Künste üblichen, die auf Seite 531 erwähnt wurde, ab.

Es ist noch des Leitendmachens der Formen durch Metallpulver zu gedenken, die in einigen Fällen den Vorzug vor dem Graphit und vor der Metallisierung auf nassem Wege verdienen. Die Metall- oder Bronzepulver sind fein zerteilte Metalle, von denen uns für die Zwecke der Galvanoplastik nur die reinen Kupfer- und Messingpulver interessieren. Wenn mit solchen Bronzepulvern metallisiert werden soll, so ist es, da dieselben auf gewachsten oder stearinierten Flächen schlecht haften, erforderlich, die Form mit einem gut trocknenden Lackanstrich zu versehen und vor dem vollständigen Trockenwerden desselben das Pulver aufzubeuteln oder aufzustreuen. Nach dem Erhärten des Lackes übergeht man die Form mit einem weichen, in das Metallpulver getauchten Pinsel, stellt dadurch eine

gleichmässige, glatte, leitende Fläche her und entfernt etwaigen Überschuss durch einen schwachen Wasserstrahl.

Nach Bauer (D. R. P. 65819) kann man in die Hohlform Metallketten einlegen, deren Glieder beim Ausgiessen mit Wachs oder Gips an den tiefgelegenen Stellen der mit einem galvanoplastischen Niederschlag zu versehenden Form zu Tage treten und somit die Stromzuleitung übernehmen. Es werden dadurch die „Fühler" erspart.

Für manche unterschnittene oder sehr tiefe Partien, die man nicht mit der Bürste oder dem Pinsel ordentlich bearbeiten kann, kann sich das Leitendmachen mit Graphit als unzulänglich erweisen, und man muss dann das Leitendmachen oder Metallisieren nach einem der folgenden Verfahren bewerkstelligen.

Leitendmachen auf nassem Wege. Diese Verfahren bestehen darin, dass gewisse Metallsalze auf den Formen abgelagert und auf ihnen entweder zu Metall reduziert oder in eine leitende Metallsalzverbindung übergeführt werden.

Das am meisten gebräuchliche Verfahren ist folgendes: Man bestreicht die Form mit einer nicht zu konzentrierten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd (Höllenstein) in einem Gemisch aus gleichen Teilen destillierten Wassers und 90prozentigen Alkohols, lässt diesen Überzug trocken werden und setzt denselben in einem geschlossenen Kasten einer Atmosphäre von Schwefelwasserstoff aus; der Schwefelwasserstoff verwandelt das salpetersaure Silberoxyd in Schwefelsilber, welches den Strom gut leitet. Zur Erzeugung des Schwefelwasserstoffs stellt man in den Kasten, welcher die leitend zu machende Form enthält, einen Teller oder ein Schälchen aus Porzellan, welches mit verdünnter Schwefelsäure (1:8) gefüllt ist, und fügt 5—6 haselnussgrosse Stücke Schwefeleisen zu. Die Entwickelung des Gases beginnt sofort, und man bedeckt den Kasten mit einem dicht schliessenden Deckel, um die Einatmung des giftigen Gases möglichst zu vermeiden. Wenn tunlich, sollte die Arbeit im Freien oder jedenfalls unter einem gut ziehenden Dunstabzuge vorgenommen werden. Die Bildung der Schwefelsilberschicht erfordert nur wenige Minuten und hat man nicht viele Formen hintereinander mit Schwefelwasserstoff zu behandeln, so wird man die Säure vom Schwefeleisen durch Abgiessen trennen und auf letzteres reines Wasser geben, um nicht eine unnütze Gasentwickelung zu veranlassen.

Von anderer Seite ist empfohlen worden, das Silbersalz durch Phosphordämpfe zu zersetzen und in Phosphorsilber umzuwandeln.

Zu diesem Zwecke benutzt man eine Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff, mit der man die Silbersalzschicht befeuchtet oder den Dämpfen dieser Lösung aussetzt. Dieses Verfahren bietet aber gegenüber dem vorigen keine Vorteile, denn einmal ist die Phosphorlösung selbstentzündlich, zum andern aber der Geruch des Schwefelkohlenstoffs noch widerlicher als der des Schwefelwasserstoffes.

Ein etwas abgeändertes Verfahren rührt von Parkes her. Parkes beschreibt das Verfahren folgendermassen: Es sind drei Lösungen A, B und C erforderlich. Lösung A stellt man dar durch Auflösen von 0,5 g feingeschnittenem Kautschuk in 10 g Schwefelkohlenstoff, und Zugiessen von 4 g geschmolzenem Wachs; man rührt tüchtig um, fügt eine Lösung von 5 g Phosphor in 60 g Schwefelkohlenstoff mit 5 g Terpentinöl und 4 g pulverisierten Asphalt zu, worauf diese Mischung A gut durchzuschütteln ist. Die Lösung B besteht aus 2 g salpetersaurem Silber in 600 g Wasser und die Lösung C aus 10 g Chlorgold in 600 g Wasser. Die leitend zu machende Form erhält zunächst die Leitungsdrähte und Fühler, wird dann mit der Lösung A überpinselt oder in diese eingetaucht und nach dem Abtropfenlassen derselben getrocknet. Dann übergiesst man die trockene Form mit der Silberlösung und hängt sie einige Minuten frei auf, bis die Oberfläche einen dunklen Glanz zeigt; sie wird dann mit Wasser abgespült und mit der Goldlösung auf gleiche Weise behandelt, wodurch sie einen gelblichen Ton erhält und nach dem Trocknen zur Aufnahme des Niederschlages genügend vorbereitet ist. Die Bereitung der Lösung A muss mit Vorsicht geschehen, da sich der phosphorhaltige Schwefelkohlenstoff leicht entzünden kann.

Wir müssen gestehen, dass uns in einzelnen Fällen das eine wie das andere Verfahren im Stich gelassen hat. Einmal ist es nicht leicht zu verhüten, dass sich an den tieferen Stellen die Silbersalzlösung etwas ansammelt und beim Trocknen eine leichte krystallinische, aber doch erkennbare Salzschicht entstehen lässt, dann aber ist es uns passiert, dass die Schwefelsilberschicht sich ohne erkennbare Ursache im Kupferbade von der Form löste, so dass eine Wiederholung des Prozesses sich nötig machte.

In vielen Fällen haben wir uns mit bestem Erfolge nachfolgenden Verfahrens bedient, welches sich an die beim Photographieren ausgeübte Praxis der Reduktion der Silbersalze anschliesst. Es ist folgendermassen zu verfahren: Eine für photographische Zwecke

dienende jodierte Kollodiumlösung wird mit dem gleichen Volumen Ätheralkohol verdünnt, und diese Lösung giesst man rasch und ohne Absetzen über die Form, welche man so neigt, dass alle Partien mit dem Kollodium in Berührung kommen, und dreht dann die Bildfläche nach unten, damit der Überschuss abläuft. Hantiert man mit genügender Schnelligkeit, so bleibt eine ganz gleichmässige hauchdünne Kollodiumschicht auf der Form zurück, die man, wenn sie eben am Erstarren ist, der Einwirkung einer schwachen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in Wasser für 2—3 Minuten aussetzt, welche Operation man vorteilhaft in einem dunkel gemachten Zimmer ausführt. Das jodkaliumhaltige Kollodium bildet mit dem Silberbade Jodsilber, die vorher klare Kollodiumschicht wird gelblich und in diesem Zustande nimmt man die Form aus dem Silberbade, wäscht mit einem schwachen Strahle Wasser die überschüssige Silberlösung ab und setzt die Form einige Minuten dem Sonnenlichte aus. Hierdurch findet eine Reduktion des Silbersalzes statt, die durch Einlegen der Form in eine Lösung von Eisenvitriol in Wasser, Alkohol und Eisessig im Verhältnisse von 50 g Vitriol, 30 g Essigsäure, 20 g Alkohol per 1 l Wasser noch verstärkt wird, worauf die Form abgespült und sofort in das Kupferbad gebracht wird, nachdem durch einige Fühler die Stromzuführung auf die Silberschicht vermittelt worden ist.

Bei Anwendung dieses Verfahrens ist nicht zu vergessen, dass die Kollodiumschicht eine rauhe Behandlung nicht verträgt und man daher eine Verletzung derselben durch Berühren mit den Händen oder durch einen kräftigen Wasserstrahl oder durch unvorsichtiges Anlegen der Leitungsdrähtchen (Fühler) vermeiden muss; operiert man aber mit der nötigen Vorsicht, so sind die Resultate im höchsten Grade befriedigend und sicher.

Statt des jodierten Kollodiums lässt sich auch mit Erfolg eine Mischung von gleichen Teilen Eiweiss und gesättigter Salzlösung (Kochsalz) verwenden, während im übrigen genau so zu verfahren ist, wie es eben beschrieben wurde.

Bei der Überzugs-Galvanoplastik kommen wir noch auf ein anderes, vom Verfasser mit stets gutem Erfolge ausgeführtes Verfahren zurück.

Es ist weiter oben erwähnt worden, dass man grosse Objekte, ohne von dem Niederschlag auf den Stückformen im einzelnen Gebrauch zu machen, dadurch reproduzieren könne, dass die Kerne nach der Metallisierung zu einem Ganzen geschlossen

werden und der galvanoplastische Niederschlag in einem Stück erzielt wird.

Lenoir verwendete hierzu als Anoden eine Art Panzer aus Platindraht, der in das Innere der geschlossenen Form eingeführt wurde und der ein den erhabenen und vertieften Partien der Formen entsprechendes Profil erhielt, so dass der Niederschlag sich auf allen Teilen gleichmässig bilden konnte. Dieses Verfahren erfordert, dass sich am oberen Ende der Form eine Öffnung befindet, durch welche der an der Kathode abgeschiedene Wasserstoff entweichen kann, andererseits eine genügende Isolierung der in die Form eingeführten Leitungsdrähte, die nach Lenoirs Vorschlag durch eingesetzte Glasröhrchen erreicht wird. Der teure Platindraht wurde von Planté durch Bleidraht ersetzt und dadurch Lenoirs Verfahren praktisch allgemeinerer Anwendung fähig gemacht; trotzdem erfordert diese Methode eine grosse Fachkenntnis, so dass sie nur in der Hand eines Geübten gute Resultate ergeben wird. Unbedingt nötig ist die Einschaltung von Messinstrumenten, um sofort Kenntnis von eintretenden Kurzschlüssen zu erhalten, die bei der Natur der Anoden durch Lageveränderungen leicht eintreten können.

Leimformen. Der Leim verdankt seine Verwendung als Formmaterial seiner Elastizität, wodurch die Loslösung der Leimformen von unterschnittenen oder steilen Objekten ohne Verletzung der Form ermöglicht ist. Diesem Vorteile steht aber der Nachteil gegenüber, dass die Leimformen im Bade aufquellen, also die Form verändern, und es müssen dieselben aus diesem Grunde derart gut leitend präpariert werden, dass die Formen rasch zugehen, ehe die Oberfläche durch die Einwirkung des Bades verändert wird. Um in Leim zu formen, lässt man besten Leim oder Gelatine einige Stunden in Wasser aufquellen, nimmt die Masse dann aus dem Wasser und erhitzt sie in einem Wasserbade, bis vollständige Lösung erfolgt ist. Die Leimlösung wird dann mit reinem Glyzerin versetzt, und zwar 5—10 ccm Glyzerin auf 30 g Gelatine, wodurch dem Schränken des Leimes beim Erkalten vorgebeugt wird. Man trägt dann den etwas abgekühlten Leim auf das eingeölte Original, welches man mit einem Gips- oder Wachsrande umgeben hat, um das Abfliessen des Leims zu verhindern, und lässt erkalten, worauf man die Leimform abhebt. Diese muss nun vor dem Metallisieren und dem Einhängen in das Kupferbad an ihrer Oberfläche gegen das letztere widerstandsfähig gemacht werden, denn andernfalls würde die Form sofort quellen und zerfliessen, ehe sie durch den Niederschlag gedeckt ist. Es

wird dies durch Einlegen der Form in eine Tanninlösung stärkster Konzentration erreicht, welche die Eigenschaft besitzt, den Leim unlöslich zu machen.

Brandely gibt folgende Vorschrift zur Herstellung einer Leimlösung, die als solche gleich einen Tanninzusatz erhält, welcher die Leimformen gegen Wasser widerstandsfähig macht: Man erhitzt in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade 400 g Wasser und setzt 50 g Kandiszucker zu; nachdem sich dieser gelöst hat, fügt man allmählich 200 g feinste Ledergelatine in kleinen Stückchen hinzu und nach deren Lösung unter lebhaftem Umrühren 5 g Tannin. Ein grösserer Zusatz von Tannin ist zu vermeiden, da dieser den Leim aus der Lösung wieder ausfällen würde.

Den gleichen Zweck erreicht man, wenn statt der Tanninlösung eine Lösung von doppeltchromsaurem Kali angewendet wird; in diesem Falle muss die Einwirkung der Chromkalilösung im Dunkeln geschehen, worauf die Form dem Sonnenlicht einige Zeit auszusetzen ist. Die an der Oberfläche gebildete chromierte Leimschicht ist ebenfalls nicht quellend und unauflösbar, wenigstens für die Zeit, die erforderlich ist, um die Form mit Kupfer zugehen zu lassen. Das Leitendmachen mit Graphit ist aber bei Leimformen meist nicht anwendbar, sondern man muss auf nassem Wege metallisieren, um die Bildung des Niederschlages schnell zu bewirken. Geschieht das Leitendmachen durch Graphit, so muss durch Bewegung der Flüssigkeitsschichten des Bades für ein rasches Zugehen des Niederschlages gesorgt werden, weil ein Bad, in dem sich erhebliche Mengen Gelatine aufgelöst haben, brüchiges Kupfer liefert, während ganz geringe Mengen die Dichtigkeit des Niederschlages erhöhen.

Spezielle Anwendungen der Galvanoplastik.

Naturselbstdruck, von seinem Erfinder, v. Auer, Direktor der k. k. Staatsdruckerei in Wien, also bezeichnet, bezweckt die galvanoplastische Reproduktion von Blättern und sonstigen Naturprodukten. Legt man z. B. ein Blatt zwischen zwei Bleiplatten und setzt diese einem kräftigen Druck aus, so lässt sich der erhaltene Abdruck ohne weiteres galvanoplastisch treu reproduzieren. Statt in Blei zu prägen, empfiehlt sich für zarte Objekte die Abformung in Guttapercha oder Wachs nach vorheriger guter Graphitierung oder Einölung des Originales. Auf gleiche Weise lassen sich von Spitzen, Kanten u. s. w. galvanoplastische Kopien erzielen.

Kupferrohre stellt Elmore durch galvanoplastischen Niederschlag dadurch her, dass er den metallischen Kern zwischen den Anoden sich langsam drehen lässt, während ein Polierstein (Achat) durch eine maschinelle Vorrichtung über den Niederschlag mit kräftigem Drucke hingeführt wird und hierdurch den Niederschlag dichtet und die Rauheiten beseitigt.

Zur Herstellung von Kupferrohren, profilierten Kupferhohlkörpern u. s. w. lässt Ignaz Klein die graphitierten oder metallischen Kerne auf glatten, bez. profilierten Platten, den sog. Walkplatten, hin und her rollen, oder ordnet die Kerne konzentrisch um eine zylindrische Anode an und lässt sie mit Druck an einer äusseren runden Walkfläche rollen. Das Verfahren kennzeichnet sich also als ein Verdichtungsprozess des Niederschlages durch Walken. Nach dieser Methode lassen sich die Bäder besser räumlich ausnutzen als beim Elmore-Verfahren, die Eigenschaften des Niederschlages sind vorzügliche hinsichtlich gleichmässiger Dichte und Widerstandsfähigkeit.

Hinsichtlich der näheren Details sei auf Nr. 5 der Zeitschrift für Elektrotechnik und Elektrochemie 1894 verwiesen.

Corviniëllo. v. Corvin erfand ein Verfahren, um eingelegte Arbeiten auf galvanoplastischem Wege herzustellen; dies geschieht dadurch, dass auf einer polierten Metallplatte, deren Rückseite und Rand asphaltiert ist, die Zeichnung als Negativ entworfen wird, worauf die einzulegenden Dessins, Portraits u. s. w. aus Perlmutter, Porzellan, Bernstein, Mosaik oder ähnlichem Material mit ihrer Bildseite auf den entsprechenden Stellen der Zeichnung mit Asphaltlack festgekittet werden. Die nicht leitenden Flächen der Einlagen werden nun metallisiert, die freigebliebenen Teile der Metallplatte aber schwach geölt und so vorbereitet gelangt die Form in das Bad. Der Kupferniederschlag bildet sich und umwächst festhaltend die Einlagen, sodass diese beim Loslösen von der Metallplatte in einer Ebene mit dem Kupferniederschlag erscheinen.

Pressplatten zur Erzeugung imitierten Leders werden jetzt häufig dargestellt. In den Portefeuillefabriken sind das Krokodilleder und andere genarbte Leder gesuchte Artikel, die echte Haut aber zu teuer und zu selten, um den Anforderungen des Konsums zu genügen. Man stellt deshalb Imitationen her durch Pressen von Rindleder und erzeugt die Pressplatten auf galvanoplastischem Wege folgendermassen. Ein grösseres Stück natürlicher Haut, resp. Leder macht man durch mehrmaligen Lacküberzug gegen das Bad undurchdringlich

und befestigt es nach dem vollständigen Austrocknen mit Asphaltlack auf einer Kupfer- oder Messingplatte. Sodann graphitiert man das Leder durch Bürsten mit Graphit, bringt dasselbe, durch Kupferfühler oder Bleiplättchen stromleitend gemacht, in das Bad und lässt den Kupferniederschlag bis zur Dicke von 3—4 mm wachsen, was bei 2 Amper Stromdichte maximal eine Woche beansprucht. Dieses galvanoplastische Verfahren dürfte, für kleinere Platten wenigstens, durch das Riedersche Ätzverfahren in Stahl wohl verdrängt werden, da die Herstellung der Pressplatten nach dem letzteren eine einfachere, schnellere und billigere, die Haltbarkeit der Platten aber eine fast unbegrenzte ist.

Überzugsgalvanoplastik

nennen wir den Prozess, durch welchen auf Gegenstände ein starker Kupfer- oder sonstiger Metallniederschlag gelagert wird, den man aber nicht wie bei der Reproduktions-Galvanoplastik vom Originale trennt, sondern der auf dem Originale verbleibt. Es handelt sich hierbei meist um Zwecke der Verschönerung des Aussehens, bez. um nichtmetallischen Körpern das Aussehen metallischer Körper zu geben.

Soweit nichtmetallische Körper überzogen werden sollen, müssen sie ebenfalls gegen das Eindringen des Elektrolyten widerstandsfähig, „dicht“ gemacht werden und es ist hierbei äusserst sorgfältig zu verfahren, da stets, wenn saures Kupferbad in den zu überziehenden Gegenstand eindringt, später Ausblühungen und ein Abschälen des Niederschlages die Folgen sind.

Das Dichtmachen kann auf eine der oben angeführten Methoden erfolgen; am besten ist es, die Gegenstände, z. B. Büsten aus Terracotta, erst zu erhitzen und dann schnell in geschmolzenes Wachs, oder Mischungen aus Wachs und Paraffin oder dergl. zu bringen. Durch das Erwärmen ist die Luft zu einem grossen Teile aus den Poren getrieben worden, infolgedessen das Wachs besser eindringt und die Poren verschliesst. Der Wachsüberschuss wird durch Ablaufenlassen in einem warmen Raume (Luftbad) entfernt und nach dem Erkalten überzieht man die Gegenstände mit Guttaperchalack (S. 567), wenn sie durch Graphitieren leitend gemacht werden sollen.

Häufig wird es nicht möglich sein, mit dem Graphitierpinsel überall hinzukommen und empfehlen wir für die nasse Metallisierung folgendermassen zu verfahren.

Man überzieht die dichtgemachten Gegenstände mit einer nicht zu dickflüssigen Auflösung von Schellack in Alkohol und lässt gut trocknen. Dann taucht man die Gegenstände eine Minute in

eine gesättigte Lösung von salpetersaurem Silber in 4 Teilen Wasser und 6 Teilen Alkohol, lässt abtropfen und bringt sie noch feucht in ein verschliessbares Gefäss, in welches man Schwefelwasserstoff einleitet oder auf früher angegebene Art in ihm selbst erzeugen lässt. Es bildet sich in wenig Minuten eine dünne Schicht von Schwefelsilber, worauf man den Gegenstand aus dem Gefässe nimmt, trocknen lässt und nun die gleichen Manipulationen noch einmal, bez. zweimal wiederholt. Ein Misserfolg ist bei solchem Operieren so gut wie ausgeschlossen, denn die Lackschicht des Gegenstandes wird beim Eintauchen desselben in die alkoholische Silbernitratlösung oberflächlich erweicht, nimmt Silbernitrat auf und nach Überführung desselben in Schwefelsilber haftet letzteres nach dem Trocknen sehr fest, sodass eine Trennung der Schwefelsilberschicht im Bade äusserst selten vorkommt und wenn dies erfolgt, ist die Ursache meistens die, dass das Trocknen zwischen den einzelnen Operationen nicht vollkommen erfolgt war.

Grosse Gegenstände wird man statt einzutauchen mit den betreffenden Lösungen vorsichtig bepinseln oder übergiessen. Je nach der Natur der zu überziehenden Körper wird man das Verfahren etwas modifizieren oder ein anderes der bereits beschriebenen anwenden müssen, was die Erfahrung bald lehrt.

Kupferbad und Stromverhältnisse. Alle Niederschläge für Überzugs-Galvanoplastik müssen mit sehr geringen Stromdichten erfolgen, um Rauheiten und grobkristallinische Struktur des Niederschlags möglichst zu vermeiden; man kann daher für manche zarte Objekte, die mit Kupfer überzogen werden sollen, den Zellenapparat nicht missen.

Neubeck hat neuerdings die Arbeit im Zellenapparate in Bezug auf seine Verwendung für die Überzugsgalvanoplastik eingehend untersucht und gefunden, dass ein Kupferbad, welches in 100 Liter

20 kg krystall. Kupfervitriol
und 6 kg Schwefelsäure von 66° Bé.

enthält, besonders geeignet ist.

Für die Tonzellen verwendete er statt der Zinke Eisenplatten, bez. Eisenrohre und als Lösung eine solche von Natriumsulfat mit Zusatz von wenigen Tropfen Schwefelsäure. Der bei dieser Anordnung erzeugte Strom liefert einen sehr feinkristallinischen Niederschlag, frei von Rauheiten und Knospen, welcher allen gerechten Anforderungen aufs Beste entspricht.

Nachbearbeitung der Niederschläge. Die auf eine oder die andere Weise hergestellten Kupferüberzüge erfordern meistens noch eine mechanische Nacharbeit, um den Konturen grösste Schärfe, dem Ganzen besseres Aussehen zu erteilen. Dies erfolgt einmal durch Ziselieren, z. B. bei Büsten, bei denen die Augen, die Nase, Ohren u. s. w. schärfer hervortretend gemacht werden; das Kratzen, Bürsten und Polieren kommt in Anwendung, wenn den Niederschlägen Glanz erteilt werden soll, wie dies für eine spätere effektvolle Vernickelung, Vergoldung u. s. w. erforderlich ist.

Spitzen und Gewebe werden nach Philipp mit geschmolzenem Wachse getränkt, der Überschuss des letzeren wird durch Pressen zwischen Löschpapier entfernt, worauf sie durch Aufpinseln von Graphit leitend gemacht und im sauren Kupferbade verkupfert, später eventuell versilbert oder vergoldet werden. Besser wird man derartige zarte Stoffe auf nassem Wege metallisieren und hierzu eines der oben beschriebenen Verfahren anwenden.

Gräser, Blätter, Blüten werden erst getrocknet, worauf man ihnen durch längeres Einlegen in Glyzerin wieder ihre frühere Form und Geschmeidigkeit gibt. Nach mehrmaligem Eintauchen in Guttaperchalack metallisiert man mit Silbernitratlösung und Schwefelwasserstoff oder nach einem der anderen Verfahren.

Holzhefte chirurgischer Instrumente werden mit einem galvanoplastischen Kupferniederschlage versehen, um sie dem antiseptischen Regime anzupassen. Das Holz muss durch längeres Verweilen in geschmolzenem Wachse gegen das Eindringen der Badflüssigkeit geschützt werden, da andernfalls das quellende Holz den gebildeten Kupferniederschlag auseinandersprengt. Das Leitendmachen kann durch Graphit, Bronzepulver oder auf nassem Wege erfolgen, das Graphitieren bleibt hier aber das einfachste. Der Niederschlag wird meistens geschliffen, poliert und dann vernickelt.

Büsten und sonstige Gegenstände aus Terracotta, Steingut, Ton u. s. w. werden erhitzt, in schmelzendes Wachs getaucht und nach der Entfernung des Wachsüberschusses mit Guttaperchalack überzogen. Bieten die Gegenstände dem Graphitieren kein Hindernis, so wird man dieses Verfahren zum Leitendmachen anwenden, andernfalls macht man von den Eingangs dieses Abschnittes (S. 569) beschriebenen Verfahren der nassen Metallisierung Gebrauch.

Nach Fertigstellung des Kupferniederschlages sind die Gegenstände gut zu wässern und darauf noch einige Stunden in eine 5prozentige Lösung von gelbem Blutlaugensalz zu legen, durch welche

Badreste, die in etwaigen Poren noch vorhanden sein könnten, unschädlich gemacht werden. Die Wirkung des Blutlaugensalzes beruht auf der Umsetzung der Kupfervitriollösung unter Bildung von unlöslichem Kupfereisencyanür.

Die verkupferten Büsten und sonstigen Gegenstände werden, besonders wenn der Niederschlag stark gemacht wurde, behufs Herausbringung scharfer Konturen noch ziseliert, gekratzt und überbürstet oder auf der Schwabbelscheibe poliert und erhalten meistens nach einem der früher angeführten Verfahren eine Patina oder sie werden auf galvanischem Wege vermessingt, versilbert oder vergoldet.

Thermometer für Vacuum- und Destillierapparate erhalten zum Schutze des Quecksilbergefässes einen galvanoplastischen Überzug von Kupfer. Man bewirkt ihn am einfachsten durch Überziehen des Glases mit Kopallack und Graphitieren der Lackschicht oder durch Überziehen derselben mit Bronzepulver. Man kann auch das Glas mittelst Sandstrahlgebläse oder mit Flusssäure mattieren und dann direkt graphitieren, da die matte Glasoberfläche den Graphitüberzug gut und festhaftend annimmt.

Spiegel werden verkupfert, um die dünne Silberschicht vor Verletzung zu schützen. Damit die Verkupferung im sauren Kupferbade gelinge ohne dass sich das Silberhäutchen abhebt, ist es erforderlich ein schwächeres Bad von höchstens 8—10° Bé mit 1% freier Schwefelsäure zu verwenden und mit ganz geringer Stromdichte niederzuschlagen.

Glas-, Porzellanwaren, z. B. Gläser, Bowlen, Kaffee- und Teeservice werden mit galvanoplastischen Decors in Kupfer oder Silber versehen und liefern reizende Effekte. Hierfür ist die Metallisierung oder das Leitendmachen nach einem der bislang beschriebenen Verfahren nicht angängig, die erhabenen Reliefs müssen auf der Unterlage festhaften, um sich beim Reinigen und durch die Benutzung nicht loszulösen.

Das Leitendmachen der zu überziehenden Partien geschieht entweder dadurch, dass man mit einer Lösung von Glanzgold, Glanzsilber oder Glanzplatin die Arabesken, Blumen, Monogramme u. s. w. aufmalt und nach dem Trocknen in einer Muffel bei schwacher Dunkelrotglut einbrennt. Es entsteht hierbei eine glänzende, mit der Glasur festverschmolzene Metallschicht, die nun zur Verkupferung oder Versilberung ohne weiteres geeignet ist.

Noch grössere Festigkeit erhält man, wenn man Silberleitungsemaille mit Spieköl auf einer Palette oder Porzellantafel

zu einer streichbaren Farbe verreibt, mittels Pinsels diese aufträgt und in der Muffel einbrennt. Die Emaille enthält ausser reinem Silber noch Flussmittel, welche eine feste Vereinigung des Silbers mit dem Porzellan oder Glas bewirken. Nach dem Einbrennen übergeht man die Decors mit einer feinen Kupferbürste und bringt dann die Waren ins galvanoplastische Bad, nachdem man die Stromzuleitung zu den metallisierten Partien durch Kupferdrähtchen bewirkt hat.

Schirm- und Stockgriffe aus Zelluloid werden galvanoplastisch mit Metallniederschlag dekoriert. Diese macht man am einfachsten dadurch leitend, dass man die Decors mit einer Mischung von Bronzepulver und Aceton aufmalt. Das Aceton löst an der Berührungsstelle etwas Zelluloid auf, wodurch sich dieses mit dem Bronzepulver ziemlich fest verbindet. Nach dem Trocknen verreibt man das Pulver mit einem Pinsel, um jeden nicht haftenden Überschuss zu beseitigen und bringt ins Kupferbad.

Kinderschuhe, die sogen. Erstlingsschuhe werden als Andenken galvanoplastisch verkupfert, dann der Niederschlag patiniert oder versilbert. Das Leitendmachen geschieht am besten durch mehrmaligen Anstrich mit Kopallack und Graphitieren der Lackschicht auf der Aussenseite, auf der schwerer zugänglichen Innenseite mittels Bronzepulvers oder auf nassem Wege.

Kohlenstifte, Kohlenklötzchen für elektrotechnische Zwecke werden häufig mit Kupfer überzogen, um einen sicheren metallischen Kontakt in ihren Fassungen zu bewirken. Man verfährt derart, dass man die Kohlen einige Zeit ins Wasser legt, damit sie sich mit diesem imprägnieren und die Kupfervitriollösung nicht eindringen kann. Dann bürstet man sie mit Ätzkalk ab und bringt sie ohne weiteres ins Bad.

Walzen aus Stahl und Gusseisen, Pumpenkolben werden zunächst im cyankalischen Kupferbad möglichst stark verkupfert und dann in das galvanoplastische saure Kupferbad gebracht. Die Stromdichte soll möglichst nicht über 30 Amp. pro qm betragen, wenn das Bad in Ruhe befindlich ist, bei bewegtem Bade kann man bis 120 Amp. gehen.

Geschützrohre aus Stahl für Marinezwecke werden auf die gleiche Weise behandelt, nachdem man alle Teile, die keinen Kupferniederschlag erhalten sollen, mit einer Mischung aus Wachs, Mastix und Mennige gut gedeckt hat.

Wir glauben uns auf die vorstehend angeführten Anwendungen der Galvanoplastik als Beispiele beschränken zu sollen. Die Verwendung ist sehr vielseitig, der Leser wird aber nach Studium der geschilderten speziellen Anwendungen für jeden anderen Fall in der Lage sein, die geeignete Methode der Ausführung herauszufinden.

II. Galvanoplastik in Eisen (Stahl).

In dem Kapitel „Verstählung“ ist die galvanoplastische Herstellung ablösbarer starker Eisenniederschläge bereits gestreift worden.

Brauchbare Eisengalvanos wurden zuerst Ende der 60er Jahre von Klein in St. Petersburg erzeugt und zum Drucke der russischen Staatsnoten benutzt. Die Herstellung derselben war und ist noch heute eine mühsame, das Gelingen von der Erfüllung vieler Bedingungen abhängig, so dass trotz vielseitig fortgesetzter Versuche und viel aufgewandter Mühe die früher gehegte Erwartung, die Herstellung von Klischees in Stahl werde die Galvanos in Kupfer ganz verdrängen, sich bis heute noch nicht erfüllt hat.

Es werden in der russischen Staatsdruckerei und anderen galvanischen, teils staatlichen, teils gut dotierten Privatinstituten, z. B. der Banknotendruckerei der österreichisch-ungarischen Bank, für den Notendruck ausschliesslich Eisengalvanos hergestellt und es wird jedenfalls noch gelingen, die Bedingungen, die zur sicheren, fabrikmässigen Erzeugung von Eisenklischees erfüllt werden müssen, bis ins einzelne festzustellen.

Das von Klein verwendete und noch heute für diesen Zweck benutzte Bad besteht aus einer 10%igen Lösung eines Gemisches aus gleichen Teilen

Schwefelsaurem Eisenoxydul (Eisenvitriol)
und **Schwefelsaurer Magnesia (Bittersalz).**

Diese Lösung hat ein spezif. Gewicht von 1,05.

Um mit Aussicht auf Erfolg von einer Kupferstichplatte, welche vorher versilbert und durch Schwefelwasserstoff mit einer dünnen Schicht von Schwefelsilber überzogen wurde, ein brauchbares Galvano zu erhalten, müssen nach Kleins Angaben folgende Bedingungen

erfüllt werden. Einmal muss das Bad ganz neutral gehalten werden, was durch eingehängte, mit kohlensaurer Magnesia gefüllte Leinwandbeutelchen bewirkt wird, sodann muss die Stromstärke derart reguliert werden, dass absolut keine Wasserstoffentwickelung an den Kathoden bemerkbar ist; ferner sollen die Platten halbstündlich aus dem Bade gehoben und mit einem kräftigen Wasserstrahle abgespült werden, um etwa anhaftende Gasbläschen zu entfernen. Hierbei ist zu beachten, dass die Platten während dieser Prozedur nicht trocken werden, da die neuen Schichten auf trocken gewordenen Stellen nicht gut haften.

Von anderen Praktikern ist vorgeschlagen worden, die Platten öfters mit einer Federfahne zu überfahren und dadurch angesetzte Bläschen zu entfernen.

Lenz fand in den Eisenniederschlägen einen nicht unbedeutenden Wasserstoffgehalt. Der Genannte wies ausserdem Kohlensäure, Kohlenoxyd und Stickstoff in wechselnden Mengen im Eisenniederschlage nach. Die vom Verfasser früher angestellten Untersuchungen ergaben mit Sicherheit nur einen Wasserstoffgehalt und es scheint uns, dass auch nur dieser vom Niederschlag aufgenommene und kräftig zurückgehaltene Wasserstoff die Ursache aller Schwierigkeiten bei der Herstellung starker Eisenniederschläge bildet.

Müssen wir aber in der Wasserstoffokklusion den Störenfried sehen, so werden wir auf Grund der Tatsache, dass die mit grösseren Stromdichten niedergeschlagenen Eisenplatten spröder sind, sich im Bade schon abrollen und eine grössere Menge Wasserstoff enthalten, als die mit geringer Stromdichte erzeugten Niederschläge, Mittel und Wege suchen müssen, der Wasserstoffokklusion möglichst entgegenzuarbeiten.

Es zeigen hierfür die bei der elektrolytischen Kupferraffination gemachten Erfahrungen den Weg insofern, als man zur Herstellung starker Eisenniederschläge das Bad in beständiger, kräftiger Bewegung erhalten muss, einmal, um die metallärmeren Flüssigkeitsschichten von der Kathode zu entfernen, dann auch, um durch die Bewegung die an der Kathode anhaftenden Gasbläschen zum Entweichen zu bringen. Es muss ferner mit so geringer Stromdichte niedergeschlagen werden, dass keine Wasserstoffentwickelung an der Kathode bemerkbar ist und man wird eine Stromdichte von 0,25 Amp. für den Quadratdecimeter als maximale bezeichnen können, bei welcher sich starke Niederschläge von Eisen in kalten Elektrolyten herstellen lassen.

Für einen möglichst sicheren Betrieb machen sich aber unserer Ansicht nach noch weitere Massregeln nötig, um dem Verderben der Niederschläge entgegenzuarbeiten. Wir betrachten als solche eine starke Erwärmung des Elektrolyten und eine zeitweilige Stromunterbrechung.

In erwärmten Bädern ist dem Gase das Entweichen erleichtert, besonders wenn der Elektrolyt sich in Bewegung befindet, und es können daher anhaftende Gasbläschen nicht lange an einer Stelle verweilen. Eine sich beständig wiederholende Stromunterbrechung kann man sich dadurch als vorteilhaft und wirksam denken, dass metallische, mit einer Minimalmenge von Wasserstoff bedeckte Partien nicht mit einem neuen Niederschlage überzogen werden können, ehe der Wasserstoff durch die Bewegung des erwärmten Elektrolytes entfernt ist. Die Unterbrechung des Niederschlagprozesses würde also lediglich Gelegenheit und Zeit schaffen, Gasmoleküle zu entfernen, ehe ein weiterer Niederschlag erfolgt, und ohne Kenntnis der intimeren Vorgänge ist Klein schon dazu gelangt, diese Unterbrechung des Niederschlages dadurch zu bewirken, dass er die Niederschläge in kurzen Pausen aus dem Bade nahm und anhaftende Gase durch einen kräftigen Wasserstrahl entfernte.

Bei dem heutigen Stande der Galvanoplastik wird man diesen primitiven Weg Kleins nicht mehr einzuschlagen brauchen, sondern man wird praktischer die positive Leitungsstange des Bades mit einer Vorrichtung versehen, welche mechanisch die Stromunterbrechung bewirkt. Denken wir uns auf einer solchen metallischen Leitungsstange ein an einer Riemenscheibe befestigtes, sich um die Leitungsstange drehendes Rad aus Kupfer oder Messing montiert, dessen Peripherie zur Hälfte isoliert ist und auf welcher eine, die Zuleitung des positiven Stromes vermittelnde Metallbürste schleift, so ist ersichtlich, dass bei einem Umgange des Kontaktrades während der halben Zeit Strom zugeführt wird, während der anderen nicht, und dass man durch die Schnelligkeit der Umdrehung des Kontaktrades die Anzahl der Unterbrechungen des Stromes beliebig variieren kann.

Nachdem von Neubeck im Laboratorium von Dr. G. Langbein & Co. in heissen Bädern Stahlniederschläge von 1 bis 2 mm in kohärenter Form und guter Qualität in relativ sehr kurzer Zeit hergestellt wurden, ist bereits die Möglichkeit gegeben, Stahlgalvanos auf indirektem Wege ohne Mühe dadurch zu erzeugen, dass man von der Prägung erst ein Kupfergalvano, von diesem ein Negativ in

Kupfer herstellt und auf diesem nach vorhergehender Versilberung den starken Stahlniederschlag erzeugt.

Es ist aber auch sicher zu erwarten, dass unter Erfüllung der obengenannten Bedingungen und durch Auffindung neuer Wege es gelingen wird, Stahlgalvanos direkt auf den Matritzen aus Percha oder Wachs zu erzeugen, wie es nunmehr für Nickel gelungen ist.

Dass das elektrolytisch niedergeschlagene Eisen eine grosse Härte besitzt, der diese Niederschläge den Namen Stahlniederschläge verdanken, ist bekannt. Die Härte ist grösser als die des Eisens und nähert sich derjenigen des Stahles. Es lässt sich diese Erscheinung nicht anders erklären, als durch den mit Sicherheit bestimmten, vom Niederschlage aufgenommenen Wasserstoff; wir sehen also, dass dieser auf der einen Seite die Eisenabscheidung nachteilig beeinflusst, auf der andern Seite den Niederschlägen die höchst wertvolle Eigenschaft grosser Härte erteilt. Es scheint, dass die zuerst auf der Matrize niedergeschlagenen Eisenmengen wasserstoffreicher sind und sein können, um der Stirn- oder Druckseite grösstmögliche Härte zu geben, wir müssen aber dann für das weitere Verstärken und Wachsen des Niederschlages durch Reduktion der Stromdichte darauf hinwirken, dass die verstärkenden Schichten sich möglichst wasserstofffrei abscheiden, um die erforderliche Stärke des Niederschlages erreichen zu können.

Es drängt sich hier die Frage auf, ob es vorteilhafter ist, ein Kupfergalvano galvanostegisch zu verstählen, um die Widerstandsfähigkeit desselben zu erhöhen, oder ob es angezeigter ist, ein Eisengalvano herzustellen, dessen Rückseite im sauren Kupferbade verstärkt wird. Wenn obige Anschauung, dass die zuerst niedergeschlagenen Eisenschichten wasserstoffreicher und daher härter sind, richtig ist, wird man dem Eisengalvano vor der verstählten Kupferplatte unbedingt den Vorzug geben müssen; denn bei letzterer sind die weicheren Schichten der Abnutzung ausgesetzt, während die härteren Schichten auf der Kupferplatte lagern. Beim Eisengalvano ist es umgekehrt, der erste, wasserstoffreichere Niederschlag bildet die Druckseite. Ausserdem ist zu bedenken, dass bei einer starken Verstählung die Feinheit der Zeichnung leidet und die zum Drucken dienende Fläche eine gröbere Struktur besitzt, als die auf dem Kupfergalvano auflagernde Fläche.

Für die Verstählung der Kupferplatten spricht dagegen die bereits früher erwähnte Tatsache, dass sich derartige Platten, deren Verstählung abgenutzt ist, nach Entfernung des alten Eisennieder-

schlages durch verdünnte Schwefelsäure schnell wieder neu verstählen lassen, während abgenutzte Eisengalvanos neu hergestellt werden müssen.

Von Feuquières wurden auf der Pariser Austellung im Jahre 1867 nach Meidingers Bericht 2 mm starke Eisenniederschläge vorgeführt. Für den praktischen Druckereibetrieb wird es kaum einen Zweck haben, die Eisengalvanos bis zu solcher Dicke zu treiben, sondern man wird sich begnügen können, Eisengalvanos von $^1/_4$—$^1/_3$ mm Stärke herzustellen, diese im cyankalischen Kupferbade stark zu verkupfern, oder im Nickelbade kräftig zu vernickeln und die Verstärkung nach Wunsch im sauren Kupferbade vorzunehmen.

III. Galvanoplastik in Nickel.

Wenn auch die galvanische Vernickelung der Kupfergalvanos diese zum Drucken mit Metallfarben, die das Kupfer angreifen würden, geeignet macht und auch die Widerstandsfähigkeit der Galvanos gegen Abnutzung wesentlich erhöht, so darf doch nicht ausser acht gelassen werden, dass, um letztere Wirkung in ausgiebigem Masse zu erzielen, eine starke Vernickelung der Galvanos erforderlich ist, welche immerhin das Bild, zumal in den feinen Schraffierungen, etwas verändert, weshalb man auch selten beim Vernickeln von Galvanos über einen mittelstarken Niederschlag hinausgeht. Will man von einer harten Nickelfläche drucken, die Feinheiten der Zeichnung aber nicht beeinträchtigt sehen, so muss man diese Nickelschicht galvanoplastisch reproduzieren und dann den Nickelniederschlag im Kupferbade verstärken.

Auf graphitierten Guttapercha- oder Wachsmatrizen liess sich nur in neuen Bädern ein Nickelniederschlag erhalten, der aber in den seltensten Fällen tadellos war und gewöhnlich in den vertieften Partien Löcher zeigte. Von den Wachsmatrizen rollt sich ausserdem der Niederschlag sehr leicht ab und zwar ehe er noch eine praktisch verwendbare Stärke erreicht hat.

Man musste daher*) den Zweck auf Umwegen, indirekt, er-

*) H. Buchner, Bayrische Industrieblätter 1887.

reichen und verfuhr folgendermassen: Das Original wird in Guttapercha oder Wachs geprägt und hiervon ein positives Klischee in Kupfer angefertigt; dieses versilbert man, jodiert die Versilberung wie weiter oben beschrieben wurde, und von diesem Positiv wird nun ein Negativ in Kupfer hergestellt. Das Negativ wird wiederum versilbert, jodiert und nun in ein Nickelbad gebracht, in dem man einen Niederschlag von der Stärke starken Schreibpapieres aufschlagen lässt, worauf man nach Ausspülen mit Wasser sofort den Niederschlag im sauren Kupferbade beliebig verstärkt und ihn im übrigen genau so behandelt wie die gewöhnlichen Kupferniederschläge.

Benutzt man zur Herstellung des Nickelgalvanos ein auf 85—90° C. erwärmtes Nickelbad der auf Seite 245 angegebenen Zusammensetzung, so kann mit sehr hohen Stromdichten, 5 Amper und eventuell mehr niedergeschlagen werden, so dass in ca. $2^1/_2$ Stunden eine Stärke von 0,2 mm erreicht wird. Diesen Niederschlag verkupfert man leicht im sauren Kupferbade, verzinnt und hintergiesst.

Verfasser hat auf diese Weise Nickelgalvanos von 400×300 mm hergestellt, die Erzeugung erweist sich aber für die Zwecke der Druckereien infolge der erforderlichen Anfertigung der Kupfermatrizen zu umständlich und zeitraubend, so dass das nachfolgend beschriebene direkte Verfahren des Niederschlagens auf die graphitierten Guttapercha- oder Wachsmatrizen unbedingt vorzuziehen ist.

Dieses direkte Verfahren erfordert einmal ein kaltes Nickelbad, welches starke Niederschläge liefert, ohne dass ein Abrollen des Nickels eintritt; ferner erfordert es einige Kunstgriffe um die freiwillige Loslösung des Nickels von der Matrize zu verhindern, wenn es sich um Niederschläge von druckfähiger Stärke handelt. Als Elektrolyt ist ein solcher nach dem Patente Nr. 134736 verwendbar (Seite 246), mit welchem Verfasser bei gewöhnlicher Temperatur Niederschläge von 6 mm Stärke auf Guttapercha ohne jede Mühe erhalten konnte. Es ist bei Prüfung anderer beschriebener bez. patentierter Nickelbäder gefunden worden, dass kein einziges gestattete, brauchbare Niederschläge direkt auf den Matrizen zu erhalten, da sich das Nickel stets abrollte und wenn letzteres durch geeignete Mittel verhindert wurde, gelang es nicht Niederschläge von mehr als 0,05 mm zu erhalten, da dann der Niederschlag in der Mitte Risse bekam.

Bei diesem direkten Niederschlagsverfahren ist es eine unerlässliche Bedingung, das Bad stets schwach angesäuert zu erhalten, da im neutralen oder alkalischen Elektrolyten der Niederschlag leicht

rauh wird und sich mit dunkler Farbe bildet, was auf eine Schwammbildung deutet. Vorteilhaft ist auch die beständige Bewegung des Elektrolyten, die aber wegen der eintretenden Oxydation der aethylschwefelsauren Verbindungen nicht durch Einblasen von Luft erfolgen darf, sondern auf mechanische Weise oder eventuell durch Einblasen von Kohlensäure bewirkt werden muss.

Als günstigste Verhältnisse erwiesen sich bei Herstellung des oben erwähnten 6 mm starken Nickelgalvanos eine Stromspannung von 2,2 Volt und eine Stromdichte von 0,2—0,3 Amper. Die Stromausbeute erwies sich nicht als besonders günstig, nämlich ca. 70%, dieser Umstand ist aber von geringer Bedeutung gegenüber den Vorteilen, welche die Verwendung dieses Elektrolyten bietet.

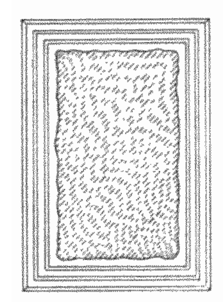


Fig. 150.



Fig. 151.

Wir erwähnten oben, dass zur Erzielung von Niederschlägen grösserer Stärke auf Wachs oder Percha besondere Kunstgriffe angewendet werden müssen, um ein Abrollen des Niederschlages zu verhindern. Bei Niederschlägen auf Guttaperchamatrizen ist die Gefahr des Abrollens geringer als bei Wachsmatrizen, bei denen sich die Neigung zum Abrollen weit früher zeigt. Immerhin dürfte es empfehlenswert sein, diese Kunstgriffe auch bei Verwendung von Perchamatrizen nicht zu unterlassen, um jedem Misserfolge vorzubeugen.

Nach dem zum Patente angemeldeten Verfahren operiert man derart, dass in ca. 5 mm Entfernung vom Bilde um dasselbe herum eine nach dem Bilde zu unterschnittene Nute hergestellt wird, und in weiterer Entfernung von ca. 3 mm eine zweite solche Unterschneidung, wie dies Fig. 150 in der Draufsicht und Fig. 151 im Schnitte veranschaulicht.

Der Zweck dieser Vorrichtung ist der, dass sich Nickel auch in den ebenfalls sorgfältig graphitierten Nuten mit dem Nickel auf dem Bilde zusammenhängend niederschlägt, welches infolge der nach der Bildseite zu erfolgten Unterschneidung am Abrollen oder Ablösen gehindert wird, wenn der Niederschlag infolge einer Wasserstoffokklusion Neigung zum Krümmen bekommt.

Nach demselben Patente kann der gleiche Effekt erzielt werden, wenn man um das Bild herum eine metallische Einfassung gut und sicher befestigt. Während der Nickelniederschlag auf den graphitierten, im übrigen aber nicht metallischen Flächen der Wachs- oder

Perchamatrizen keine innigere Haftung finden kann, haftet er auf der metallischen Einfassung sehr fest und es wird dadurch das Abrollen verhindert. Verfasser benutzte dünne Messingblechstreifen von 0,1 mm Stärke und 5 mm Breite, welche im Sinne der Fig. 152 u. 153 entweder auf der Prägefläche oder auf den Seitenflächen mit Reissbrettzwecken befestigt waren. Statt der Metallstreifen können auch Metalldrähte oder dergleichen verwendet werden, die man an den 4 Seiten der Matrize um dieselbe windet und die sich überall gut auf die graphitierte Fläche der Matrize auflegen. Es ist empfehlenswert, die Metallstreifen in erwärmtem Zustande auf die Matrize zu legen und sie sanft in das Matrizenmaterial einzudrücken, so dass

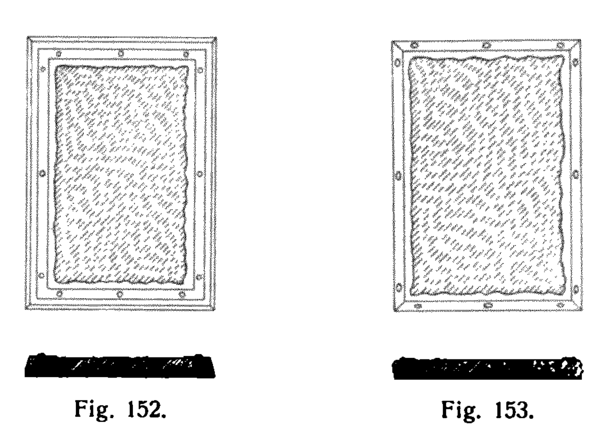


Fig. 152. Fig. 153.

die Oberfläche des Metallstreifens mit der Oberfläche der Prägung in einer Ebene liegt. Nach dem sorgfältigen Graphitieren der Matrize und der Metalleinfassung überfährt man letztere an der Aussenseite mit einem mit Cyankaliumlösung befeuchteten Läppchen, jedoch unter Vermeidung einer Verletzung der Graphitierung des Metalles nach der Bildseite zu, spült mit Alkohol ab und bringt unverzüglich ins Nickelbad, welches bis zum Zugehen der Matrize in Ruhe bleibt und nach dem Zugehen in Bewegung versetzt wird.

Nickelmatern. Beim Giessen der Schriften aus Kupfermatern oxydieren sich letztere ziemlich rasch, infolgedessen hauptsächlich die Kanten und Linien die Schärfe verlieren, die Flächen aber narbig werden. Schon Weston hatte in seiner englischen Patentschrift 4784 im Jahre 1883 erwähnt, dass es möglich sei, starke Niederschläge gediegenen Nickels zu erhalten und dass diese Erfindung wertvoll sei zur Herstellung von „Elektrotypen", zu denen zweifellos die elektrolytisch hergestellten Matern für Schriftguss zu rechnen sind, da der

Einfluss der Temperatur des flüssigen Metalles auf diese Nickelmatern minimal sei, dass sie sich dabei nicht verziehen u. s. w.

Trotzdem, dass also die Verwendung einer elektrolytisch hergestellten Gussmater aus Nickel bekannt war, erhielt die Aktien-Gesellschaft für Schriftgiesserei ein Patent, das dadurch kennzeichnet ist, dass das aus Nickel hergestellte Auge „ohne weitere galvanoplastische Verstärkung“ direkt mit Zink umgossen wird.

Es werden demnach nicht unter das genannte Patent diejenigen Nickelmatern fallen können, bei denen das Auge in einer Stärke durch Nickelniederschlag hergestellt wird, welche an und für sich nicht genügend gross ist um den Niederschlag ohne Gefahr des Verbiegens oder Zerbrechens vom Originale lösen zu können und welcher Niederschlag somit unbedingt durch Kupfer galvanoplastisch auf die übliche Dicke verstärkt werden muss. Es ist einleuchtend, dass eine Nickelstärke von 0,1—0,25 mm vollkommen genügend ist, um dem Einflusse der Temperatur und nach Verstärkung durch Kupfer dem Drucke beim Giessen in der Komplettmaschine zu widerstehen; die Verstärkung der Ummantelung der Rückseite mit Kupfer hat aber den weiteren Vorteil, dass beim Umgiessen des Auges mit Zink sich letzteres mit dem Kupfermantel gewissermassen etwas legiert und somit eine festhaftende Verbindung eingeht, was beim Umgiessen des reinen, nicht mit Kupfer umhüllten Nickelauges nicht der Fall ist. Nickel geht mit Zink keine feste Verbindung ein, daher beim längeren Gebrauche solcher Matern wohl eine Lockerung des Auges in der Mater folgen dürfte.

Ebensowenig fallen unter das obengenannte Patent Matern, welche aus Kobalt elektrolytisch hergestellt sind. Kobalt hat eine gleich grosse Härte wie Nickel, widersteht dem heissen Letternmetall ebensogut und besitzt demnach ebenfalls alle für Gussmatern erforderlichen Eigenschaften, und man ist hinsichtlich der Stärke des Niederschlags nicht, wie bei Nickel, an gewisse, durch das Patent der Aktiengesellschaft für Schriftgiesserei in Offenbach gezogene Grenzen gebunden.

Das allergeeignetste Material für solche Matern würde eine aus Nickel und Kobalt bestehende Legierung sein, wie solche auf Seite 289 als Hartnickel-Legierung beschrieben wurde.

Um eine innige Verbindung des Kupfermantels mit dem Nickel zu erreichen, bedarf es des Kunstgriffes, den Nickelniederschlag nach dem Herausnehmen aus dem Nickelbade mit Salpetersäure zu bepinseln, zu spülen und ohne Verzug ins saure Kupferbad zu bringen.

Das Unterlassen dieser Manipulation mag wohl auch die Ursache gewesen sein, dass frühere Versuche, dünnere Nickelniederschläge mit Kupfer auf 2 mm und mehr zu verstärken, insofern keine günstigeren Resultate ergeben haben, als sich beim Gebrauche der Mater der Nickelniederschlag vom Kupfer löste. Verfährt man nach unseren Angaben, macht man also den Nickelniederschlag 0,1—0,25 mm stark, reinigt die Rückseite, welche verstärkt werden soll, mit Salpetersäure, spült und bringt schnellstens ins Kupferbad behufs Verstärkung auf 2,5—3 mm, so wird man die Loslösung vom Kupfer vermieden sehen und eine durable Mater durch Umgiessen erhalten.

Die Nickelgalvanoplastik gibt sogar das Mittel an die Hand, die Matern ganz massiv aus Nickel oder Kobalt für die Verwendung in der Komplettmaschine zu erzeugen; der Anwendung solcher massiver Nickelmatern steht aber die schwierige Justierung infolge der Härte und der hohe Preis entgegen.

Wir haben uns zur Herstellung von Nickelmatern nicht der Westonschen Bäder bedient, obgleich es zweifellos mit diesen gelingt, Nickelniederschläge von mehreren Millimetern Stärke herzustellen, wenn man die Zusammensetzung der Bäder etwas verändert und sie auf 80—90° C. erwärmt. Wir verwenden Bäder der auf Seite 245 angegebenen Zusammensetzung, welche in

100 l Bad
35 kg Nickelsulfat
18 kg Magnesiumsulfat

enthalten und welche mit Essigsäure stets schwach sauer gehalten werden; die Temperatur während des Niederschlages wird auf 90° C. möglichst konstant erhalten.

Die Zurichtung der Originale muss eine andere sein als bei der Herstellung der Matern in Kupfer. Die Isolierung derjenigen Flächen, welche keinen Niederschlag erhalten sollen, darf nicht durch Wachs, sondern muss durch ein bei 90° C. noch nicht erweichendes Material erfolgen. Als geeignet zum Isolieren erwies sich das Umgiessen der Originale mit Gips*), oder einem Brei aus Asbestmehl und Wasserglas*), oder Ummanteln mit Glas, Schiefer Holz*) u. s. w. Durch ein 10stündiges Verweilen im heissen Nickelbade, wobei der Strom keinesfalls unterbrochen werden darf, und die Originale besonders zu Anfang intensiv geschüttelt werden müssen, erhält man

*) Zum Patent angemeldet.

einen Nickelniederschlag von ca. 0,25 mm Stärke; dieser wird, wie oben beschrieben, im sauren Kupferbade um ca. 1,75—2,25 mm verstärkt und dann in bekannter Weise mit Zink umgossen und für die Giessmaschine justiert.

Unter Benutzung des durch Patent 134 736 geschützten Elektrolyten in der Kälte lassen sich ebenfalls Nickelmatern herstellen, jedoch erfordert deren Erzeugung in solchen Fällen wesentlich längere Zeit; es ist dann natürlich eine Isolierung der Originale mit Wachs zulässig.

IV. Galvanoplastik in Silber und Gold.

Die Herstellung von Reproduktionen in Silber und Gold bietet manche Schwierigkeiten. Während Kupfer aus seiner schwefelsauren Lösung kompakt abscheidbar ist, müssen Silber und Gold aus ihren Doppelsalzlösungen Cyansilberkalium, bez. Cyangoldkalium abgeschieden werden. Diese alkalischen Lösungen greifen aber alle Formen aus fetten Substanzen wie Wachs, Stearin, folglich auch die mit Wachs oder Stearin getränkten Gipsformen an und es bleiben eigentlich nur die Metallformen und Perchamatrizen als mit Vorteil anwendbar übrig, wenn man nicht seinen Zweck dadurch auf Umwegen erreichen will, dass man erst die Form mit einem schwachen Kupferhäutchen zugehen lässt, dieses im Silber- oder Goldbade verstärkt und schliesslich das Kupferhäutchen durch ganz verdünnte Salpetersäure weglöst.

Die genannten Doppelsalzlösungen erfordern eine sehr gut leitende Formfläche, wie sie durch Graphit kaum herzustellen ist, und man wird deshalb auch aus diesem Grunde eine Metallform oder das Leitendmachen durch Metallpulver bevorzugen.

Wenn nicht stark reliefierte oder unterschnittene Flächen galvanoplastisch in Gold oder Silber reproduziert werden sollen, ist der einfachste Weg der, dass man das Objekt mit Blei-, Silber- oder Goldblättchen bedeckt und erweichte Guttapercha aufpresst; die Blättchen geben ohne zu zerreissen dem Drucke nach und adhärieren fest an der Percha, so dass sie sich, mit dieser vereinigt, von der Matrize trennen lassen. Dieses Verfahren setzt natürlich voraus, dass die abzuformenden Originale den Druck der Presse vertragen können.

Hat man Originale, welche keinen Druck vertragen, oder die stark reliefierte und unterschnittene Partien haben, so kann man mit

bestem Erfolge die Ölpercha verwenden. Das auf eine dünne Messingplatte geheftete Original erwärmt man auf ca. 50—60° C., ölt es leicht ein und gibt die Ölpercha in kleinen Würfeln auf das Original in der Weise, dass man erst einen Würfel aufsetzt, der schnell erweicht und den man mit dem benetzten Finger fest aufdrückt; man setzt nun an diesen Würfel weitere an und so fort bis die Form ganz mit der Ölpercha bedeckt ist, lässt erkalten, was man durch Einlegen in recht kaltes Wasser befördern kann. Dieser Abdruck lässt sich mit sanfter Gewalt gut vom Originale lösen, da auch im erhärteten Zustande die Ölpercha so weit biegsam ist, um sie aus unterschnittenen Partien gut herauszubringen. Die Bildfläche der Abformung ist nun zunächst mittels Alkohols oder durch Abpinseln mit Salmiakgeist vom Öl zu befreien, dann lässt man trocknen und pudert die Form mit feinem Silberpulver ein, verreibt mit einem feinen Pinsel dieses Pulver gut in den Tiefen, so dass es fest an der Percha haftet, bläst den Überschuss ab und bringt die Form in das Silberbad.

Die geeignetste Zusammensetzung des galvanoplastischen Silberbades ist folgende:

Feinsilber als Cyansilber	**50 g**
Cyankalium 99%	**120 g**
Wasser	**1 l.**

Die Stromdichte sei maximal 0,3 Amp., eine geringere Stromdichte ist nur förderlich, ebenfalls sei die Spannung möglichst niedrig, und erhielten wir bei 0,5 Volt die besten Niederschläge, wenn die Elektrodenentfernung 10 cm betrug.

Nach dem zuletzt beschriebenen Verfahren werden von der Firma Wratzke & Steiger, Königl. Hoflieferanten in Halle a. S. hervorragend schöne Arbeiten in Silbergalvanoplastik ausgeführt.

Für die Goldgalvanoplastik ist dasselbe Verfahren anwendbar. Ein Bad aus

Feingold (als neutr. Goldchlorid oder als Knallgold)	**30 g**
Cyankalium 99%	**100 g**
Wasser	**1 l**

lieferte gute Resultate bei einer Stromdichte von 0,1 Amper und 0,4 Volt bei 10 cm Elektrodenentfernung.



V. Die Chemikalien der Galvanostegie und Galvanoplastik.

Es sollen im folgenden die charakteristischen Eigenschaften der in der galvanischen Werkstatt Verwendung findenden Chemikalien und Präparate kurz besprochen und die Reaktionen angegeben werden, welche deren Erkennung gestatten. Es kommt häufig vor, dass die Etiketten der Vorratsflaschen und -Büchsen sich loslösen und sich eine Feststellung des Inhalts der Flaschen oder sonstiger Gefässe nötig macht; überall da, wo die hier angeführten, von jedem der Chemie Unkundigen leicht auszuführenden Reaktionen nicht zum Ziele führen, muss natürlich die Hilfe eines Chemikers den Zweifel lösen.

I. Säuren.

1. Schwefelsäure; lat.: acidum sulphuricum, franz.: acide sulfurique, engl.: sulphuric acid. Die Säure findet sich im Handel als rauchende und als englische Schwefelsäure. Erstere ist eine dicke, ölige Flüssigkeit, welche manchmal durch organische Substanzen gelblich gefärbt ist und an der Luft dichte, weisse Dämpfe ausstösst. Ihr spezifisches Gewicht ist 1,87—1,89; sie findet nur Verwendung mit Salpetersäure gemischt zum Entsilbern versilberter Gegenstände.

Die englische Schwefelsäure hat ein spezifisches Gewicht von 1,84 und dient mit Wasser verdünnt zur Füllung der Bunsen-Elemente und als Beize für Eisen; in konzentriertem Zustande findet sie Verwendung zur Darstellung der Gelbbrennen und als Zusatz zum Kupferbade der Galvanoplastik. Die rohe Säure des Handels ist meistens arsenhaltig und sollte man deshalb stets reine Säure verwenden. Behufs Verdünnung der konzentrierten Säure mit Wasser

muss die Säure zum Wasser gegossen werden, nicht umgekehrt, da bei der Vermischung eine starke Erhitzung stattfindet und infolgedessen ein explosivartiges Verspritzen eintritt, wenn man das Wasser in die Säure giesst. Die konzentrierte Säure greift alle organischen Stoffe stark an, weshalb man sie in Flaschen mit Glasstöpsel aufzubewahren und eine Berührung derselben mit der Haut zu vermeiden hat.

Erkennung: 1 Teil Säure mit der 25fachen Menge destilliertem Wasser vermischt, gibt, mit einigen Tropfen einer Chlorbariumlösung versetzt, einen weissen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt.

2. Salpetersäure; lat.: acidum nitricum, franz.: acide azotique, engl.: nitric acid.

Die Säure ist im Handel in verschiedenen Stärken erhältlich; meistens finden diejenigen von 40° und 36° Bé. in der galvanischen Werkstatt Verwendung. Die Säuren sind gewöhnlich mehr oder weniger gelblich gefärbt und häufig chlorhaltig. Die Dämpfe, welche die Salpetersäure ausstösst, sind giftig, zum Husten reizend und von charakteristischem Geruche, so dass sich die konzentrierte Säure hierdurch leicht von anderen Säuren unterscheiden lässt. Sie findet Verwendung zur Füllung der Bunsen-Elemente (Kohle in Salpetersäure), zu den Gelbbrennen (in Verbindung mit Schwefelsäure und Chlor). Salpetersäure erzeugt auf der Haut gelbe Flecken.

Erkennung: Erhitzt man die nicht zu verdünnte Säure mit Kupfer, so entwickeln sich braunrote Dämpfe. Will man eine verdünnte Salpetersäure als solche erkennen, so gibt man einige Tropfen einer Eisenvitriollösung hinzu, welche an der Berührungsstelle eine schwarzbraune Färbung erzeugt.

3. Salzsäure, Syn.: Chlorwasserstoffsäure; lat.: acidum hydrochloricum oder muriaticum, franz.: acide hydrochlorique, engl.: hydrochloric acid.

Die reine Säure ist eine farblose Flüssigkeit, welche an der Luft stark raucht und einen stechenden Geruch besitzt, durch den sie sich leicht von anderen Säuren unterscheiden lässt. Das spezifische Gewicht der stärksten Salzsäure ist 1,2; die rohe Säure des Handels ist meistens durch Eisen gelblich gefärbt und arsenhaltig. Sie findet Verwendung in Verdünnung mit Wasser zum Dekapieren des Eisens und Zinks.

Erkennung: Setzt man zu der mit destilliertem Wasser stark verdünnten Säure einige Tropfen einer Lösung von salpetersaurem Silber in destilliertem Wasser, so bildet sich ein weisser, schwerer Niederschlag, welcher sich unter Einfluss des Lichtes schwärzt.

4. Cyanwasserstoffsäure, Blausäure; lat.: acidum hydrocyanicum, franz.: acide cyanhydrique oder prussique, engl.: hydrocyanic acid.

Diese im höchsten Grade giftige Säure ist eine Lösung von Cyanwasserstoff in Wasser und findet Anwendung zur Darstellung von Goldbädern zur Sudvergoldung und zur Zersetzung der Pottasche in alten Silberbädern. Die Einatmung der Dämpfe dieser Säure kann tödlich wirken, ebenso wenn die Säure mit Wunden in Berührung kommt. Sie ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit, besitzt einen bittermandelähnlichen Geruch, welcher im Schlunde ein eigentümliches Kratzen erzeugt.

Erkennung: Durch den bittermandelähnlichen Geruch; oder man versetzt mit Kalilauge, bis blaues Lackmuspapier nicht mehr rot gefärbt wird, fügt eine Lösung von Eisenvitriol, der durch Stehen an der Luft teilweise oxydiert ist, hinzu und säuert mit Salzsäure an. Es bildet sich ein Niederschlag von Berliner Blau.

5. Zitronensäure; lat.: acidum citricum, franz.: acide citrique, engl.: citric acid.

Klare farblose Krystalle von 1,542 spezifischem Gewicht, welche in $^{3}/_{4}$ Teilen kaltem Wasser löslich sind; die Lösung findet häufig Anwendung zum Ansäuern von Nickelbädern, ferner in Verbindung mit Natrium als zitronensaures Natron zur Darstellung von Nickelbädern, Platinbädern und Zinkbädern.

Erkennung: Kalkwasser, mit wässeriger Zitronensäurelösung versetzt, bleibt in der Kälte klar, scheidet aber beim Kochen einen Niederschlag von zitronensaurem Kalk ab. Dieser Niederschlag ist löslich in Chlorammoniumlösung, fällt aber beim Kochen wieder aus und ist dann unlöslich in Salmiak.

6. Borsäure; lat.: acidum boricum, franz.: acide borique, engl.: boric acid.

Diese Säure bildet schuppige, durchscheinende Blättchen, die sich fettig anfühlen; aus Lösungen durch Verdunsten derselben erhalten bildet sie farblose Prismen. Das spezifische Gewicht ist 1,435, sie ist in kaltem Wasser schwer löslich (1 T. Borsäure braucht bei 18° C. 29 T. Wasser), leichter löslich in kochendem Wasser (1 T. Borsäure erfordert 3 T. Wasser von 100° C.).

Nach Westons Vorschlage wird Borsäure als Zusatz zu Nickelbädern und anderen Bädern verwendet, ihr Natronsalz, der Borax, zum Löten.

Erkennung: Versetzt man eine Lösung von Borsäure in Wasser mit etwas Salzsäure und taucht Curcumapapier in das Gemisch, so bräunt sich dieses und es nimmt die Färbung beim Trocknen zu. Alkalien erteilen dem Curcumapapier eine ähnliche Färbung, welche jedoch verschwindet, wenn man das Papier in verdünnte Salzsäure taucht.

7. Arsenige Säure, weisser Arsenik; lat.: acidum arsenicosum, franz.: acide arsenieux, engl.: arsenious acid.

Sie findet sich im Handel als weisses Pulver und als harte, porzellanartige Stücke; für galvanische Zwecke wird fast ausschliesslich das weisse Pulver verwendet. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser, leichter löslich in heissem Wasser und in Salzsäure. Beim Vermischen mit Wasser sinkt trotz der grösseren spezifischen Schwere (3,7) nur ein Teil des Pulvers zu Boden, während ein anderer Teil durch demselben anhaftende Luftbläschen auf der Oberfläche des Wassers gehalten wird.

Die arsenige Säure dient in geringer Menge als Zusatz zu Messingbädern, ferner zur Darstellung der sogenannten Schwarzbäder (Arsenbäder) und zu Schwarzbeizen für Kupferlegierungen.

Erkennung: Wird etwas arsenige Säure auf eine glühende Kohle geworfen, so wird ein knoblauchähnlicher Geruch wahrnehmbar; versetzt man eine durch Kochen von arseniger Säure mit Wasser dargestellte Lösung derselben mit einigen Tropfen einer ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silber, welche durch Zugeben von Ammoniak zu einer Lösung von salpetersaurem Silber bis zum Verschwinden des anfänglich entstandenen Niederschlags erhalten wird, so entsteht ein gelber Niederschlag von arsenigsaurem Silber.

8. Chromsäure; lat.: acidum chromicum, franz.: acide chromique, engl.: chromic acid.

Sie bildet scharlachrote Nadeln und kommt auch als rotes Pulver im Handel vor; leicht löslich in Wasser zu einer roten Flüssigkeit, welche zur Füllung der Batterie dient.

Erkennung: Die Chromsäure ist kaum mit anderen Chemikalien, welche der Galvanotechniker gebraucht, zu verwechseln; ihre stark verdünnte Lösung gibt nach dem Neutralisieren mit Ätzkali oder Ätznatron auf Zusatz einiger Tropfen einer Lösung von salpetersaurem Silber einen purpurroten Niederschlag von chromsaurem Silber.

9. Fluorwasserstoffsäure, Flussäure; lat.: acidum hydrofluoricum, franz.: acide fluorhydrique, engl.: hydrofluoric acid.

Farblose ätzende Flüssigkeit von scharfem, stechenden Geruch; die konzentrierte Säure stösst an der Luft weisse Dämpfe aus. Die Flussäure dient zum Ätzen des Glases und zum Mattweissbeizen des Aluminiums. Beim Arbeiten mit Flussäure ist Vorsicht geboten, da nicht nur die wässerige Lösung, sondern auch die Dämpfe auf die Haut und Atmungsorgane äusserst ätzend wirken.

Erkennung: Bedeckt man ein Platinschälchen, welches Flusssäure enthält mit einer fettfreien Glasplatte, so zeigt sich letztere nach einer halben Stunde matt geätzt.

II. Alkalien und alkalische Erden.

10. Ätzkali, Syn.: Kalihydrat, Kaliumhydroxyd; kaustisches Kali; lat.: kalium hydricum, kali causticum, franz.: potasse caustique, engl.: caustic potash oder potassium hydrate.

Es findet sich in verschiedenen Stadien der Reinheit im Handel, entweder in Stücken oder in Stangen; es zerfliesst an der Luft, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, zieht aus der Luft Kohlensäure an und verwandelt sich dadurch in kohlensaures Kali (Pottasche). Zwischen den Fingern fühlt sich die Lösung seifenartig an, ein Gefühl, welches durch die Zerstörung der Haut infolge der stark ätzenden Wirkung hervorgerufen wird. Alle Ätzalkalien sind gut verschlossen aufzubewahren. Das reine Ätzkali dient zur Darstellung von Zinkbädern, als Zusatz zu Goldbädern u. s. w.; für Entfettungszwecke wird das unreinere technische Ätzkali verwendet.

11. Ätznatron, Syn.: Natronhydrat, Natriumhydroxyd, kaustisches Natron; lat.: natrium hydricum, natron causticum, franz.: Soude caustique, engl.: caustic soda oder sodium hydrate.

Es kommt ebenfalls in verschiedenen Qualitäten, sowohl in Stücken als in Stangen im Handel vor. Das Natronhydrat ist wie Kalihydrat stark ätzend und muss, da es unter Bildung von kohlensaurem Natron aus der Luft Kohlensäure und Wasser anzieht, gut verschlossen gehalten werden.

Es findet Verwendung zur Entfettung, zur Herstellung alkalischer Zinn- Zinkbäder u. s. w.

12. Ammoniak, Syn.: Ätzammoniak, Salmiakgeist; lat.: liquor ammonii caustici, franz.: alcali volatil, engl.: caustic ammonia.

Farblose, stark riechende Flüssigkeit, die Lösung des Ammoniakgases in Wasser, aus welcher schon bei Zimmertemperatur Ammoniakgas entweicht, weshalb die Flaschen gut verschlossen zu halten sind.

Im Handel finden sich gewöhnlich vier Sorten und zwar Ammoniak von 0,910 spezifischem Gewicht (24,2 %, Ammoniakgas enthaltend), 0,920 (21,2 %), 0,940 (15,2 %), und 0,960 (9,75 %).

Es findet Verwendung zum Neutralisieren zu saurer Nickel- und Kobaltbäder, zur Darstellung von Knallgold, als Zusatz zu einigen Kupfer- und Messingbädern.

Erkennung: Durch den Geruch.

13. **Ätzkalk,** Syn.: gebrannter Kalk; lat.: calcium causticum, franz.: chaux caustique, engl.: caustic lime.

Es bildet harte, weisse bis graue Stücke, welche nach Anfeuchten mit Wasser unter Selbsterhitzung zu feinem Pulver (Kalkhydrat) zerfallen. Der Wiener Kalk ist ein sandfreier magnesiahaltiger Ätzkalk.

Das Kalkhydrat dient als Entfettungsmittel und wird zu diesem Zwecke mit Kreide und Wasser zu einem dünnflüssigen Brei vermischt, mit dem die zu entfettenden Waren gebürstet werden; der Wiener Kalk findet ausgedehnte Verwendung als Poliermittel in Verbindung mit Stearinöl.

III. Schwefelverbindungen.

14. **Schwefelwasserstoff;** lat.: hydrogenium sulfuratum, franz.: hydrogène sulfuré, engl.: sulphuretted hydrogen.

Farbloses, nach faulen Eiern riechendes, sehr giftiges Gas, welches an der Luft beim Anzünden mit blauer Flamme unter Bildung von schwefliger Säure und Wasser verbrennt. Wasser löst bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr sein dreifaches Volumen Gas auf, die Lösung bezeichnet man als Schwefelwasserstoffwasser.

Der Schwefelwasserstoff dient zum Metallisieren von Formen, wie dies Seite 569 beschrieben worden ist; daselbst findet sich auch die Art seiner Entwickelung angegeben.

Erkennung: Durch den penetranten Geruch; ferner an der Schwärzung eines mit Bleizuckerlösung benetzten Papierstreifens, den man in die schwefelwasserstoffhaltige Lösung oder Atmosphäre bringt.

15. **Schwefelkalium,** Syn.: Schwefelleber; lat.: kalium sulfuratum oder Hepar sulfuris, franz.: sulfure de potassium, engl.: potassium sulphide.

Es bildet eine grüngelbe bis hellbraune harte Masse mit muscheliger Bruchfläche, welche sehr leicht Feuchtigkeit anzieht, dabei zerfliesst und nach Schwefelwasserstoff riecht.

Es wird zum Schwarzfärben des Kupfers und Silbers verwendet.

Erkennung: Mit Säuren übergossen entwickelt es unter Aufbrausen Schwefelwasserstoff bei gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel.

16. **Schwefelammonium**; lat.: ammonium sulfhydricum, franz.: sulfure d'ammonium, engl.: ammonium sulphide.

Frisch bereitet ist die Flüssigkeit klar und farblos, nach Ammoniak und Schwefelwasserstoff riechend; beim Stehen wird sie gelb und scheidet später Schwefel ab.

Das Schwefelammonium findet die gleiche Verwendung wie Schwefelkalium.

17. **Schwefelkohlenstoff**, Syn.: Kohlenstoffsulfid; lat.: alcohol sulfuris, franz.: sulfure de carbone, engl.: carbon bisulphide.

Der reine Schwefelkohlenstoff ist eine wasserhelle, stark lichtbrechende und sehr flüchtige Flüssigkeit von einem unangenehmen, an faule Rettige erinnernden Geruch.

Er findet Verwendung zum Metallisieren von Formen nach dem Verfahren von Parkes als Lösungsmittel für Phosphor und Kautschuk; diese Lösung ist mit Vorsicht zu behandeln.

18. **Schwefelantimon**; lat.: stibium sulfuratum, franz.: sulfure d'antimoine, engl.: antimony sulphide.

a) Schwarzes Schwefelantimon kommt als schwere, graue und glanzlose Stücke oder als schwarzgraues, schwach glänzendes, feines Pulver im Handel vor; es dient zur Bereitung von Antimonbädern und zur Schwarzbeize für Kupferlegierungen.

b) Rotes Schwefelantimon, Goldschwefel, Stibium sulfuratum aurantiacum, bildet ein zartes, orangerotes Pulver ohne Geruch und ohne Geschmack, welches in Wasser unlöslich, dagegen löslich in Schwefelammonium, Salmiakgeist, Kali- und Natronlauge ist; es dient zum Braunfärben des Messings in Verbindung mit Schwefelammonium oder Ammoniak.

19. **Schwefelarsen,** Syn.: Auripigmentum, Operment, Rauschgelb.

Es kommt als natürliches und künstliches in den Handel. Ersteres findet sich meist in nierenförmigen Massen von zitronengelber Farbe; das zweite mehr in orangeroten Massen oder auch als mattes, gelbes Pulver. Spezifisches Gewicht 3,46. Löslich in den Alkalien und in Salmiakgeist.

20. Schwefeleisen; lat.: ferrum sulfuratum, franz.: sulfure de fer, engl.: Ferric sulphide.

Harte, schwarze Massen, meist in flachen Platten, welche nur zur Entwickelung von Schwefelwasserstoff Verwendung finden.

IV. Chlorverbindungen.

21. Chlornatrium. Syn.: Kochsalz, Steinsalz, lat.: natrium chloratum, franz.: chlorure de Soude, engl.: Sodium chloride.

In Würfeln krystallisierendes, farbloses Salz von 2,2 spezifischem Gewicht, leicht löslich in Wasser, in heissem Wasser nicht viel löslicher als in kaltem Wasser.

Es dient in der Galvanotechnik als Leitungssalz für einige Goldbäder, als Bestandteil der Anreibeversilberung, zum Ausfällen des Silbers aus silberhaltigen Lösungen als Chlorsilber.

Erkennung: Die wässerige Lösung mit einigen Tropfen Höllensteinlösung versetzt, liefert einen käsigen, weissen Niederschlag, welcher sich am Lichte schwärzt und auf Zusatz von Salpetersäure nicht verschwindet, dagegen von überschüssigem Ammoniak gelöst wird.

22. Chlorammonium, Syn.: Salmiaksalz, Ammoniumchorid; lat.: ammonium chloratum, franz.: chlorure d'ammoniaque, engl.: ammonium chloride.

Es findet sich als sublimierter Salmiak in durchscheinenden faserigen und zähen Rinden; aus seiner gesättigten heissen Lösung wird es in kleinen Krystallen erhalten. Es ist in Wasser unter Temperaturerniedrigung leicht löslich, beim Erhitzen ohne zu schmelzen als weisse Nebel sich verflüchtigend.

Es dient zum Löten und Verzinnen und als Leitungssalz für viele galvanische Bäder.

Erkennung: Durch die Verflüchtigung beim Erhitzen; gibt man zu einer gesättigten Lösung des Salzes einige Tropfen Platinchloridlösung, so entsteht ein gelber Niederschlag von Platinsalmiak.

23. Chlorantimon, Syn.: Antimontrichlorid, Spiessglanzbutter; lat.: stibium chloratum, franz.: chlorure d'antimoine, engl.: Antimony trichloride.

Krystallinische Masse, leicht zerfliesslich an der Luft. Ihre Lösung in Salzsäure gibt den Liquor Stibii chlorati, auch flüssige Antimonbutter genannt, welche gelblich gefärbt ist und beim Ver-

mischen mit Wasser einen reichlichen weissen, in Salzsäure löslichen Niederschlag liefert. Die Lösung dient zum Stahlgraufärben des Messings, zum Braunfärben der Gewehrläufe.

24. Chlorarsen, Syn.: Arsentrichorid; lat.: arsenicum bichloratum, engl.: arsenious chloride.

Dicke, ölige Flüssigkeit, welche an der Luft unter Ausstossung weisser Nebel verdampft.

25. Chlorkupfer, Syn.: Kupferchlorid; lat.: cuprum bichloratum, franz.: perchlorure de cuivre, engl.: Copper chloride.

Grüne, leicht lösliche Krystalle. Die konzentrierte Lösung ist grün, die verdünnte blau. Beim Verdampfen zur Trockne bildet sich braungelbes Kupferchlorid.

Es findet zu Kupfer- und Messingbädern, wie auch zum Patinieren Verwendung.

26. Chlorzinn.

a) Einfach Chlorzinn, Zinnchlorür, Zinnsalz; lat.: stannum chloratum, franz.: protochlorure d'étain, engl.: stannous chloride.

In Nadeln krystallisiertes Salz, welches sich in Wasser mit weisser Trübung leicht löst; auf Zusatz von Salzsäure wird die Lösung klar. Wird das krystallisierte Salz geschmolzen, so verliert es sein Krystallwasser und bildet eine feste, undurchsichtige, leicht gelb gefärbte Masse, das geschmolzene Zinnsalz.

Das krystallisierte, wie auch das geschmolzene Salz dient zur Herstellung von Bronze- und Zinnbädern, Zinnsuden und Weisssuden.

Erkennung: Übergiesst man eine kleine Menge Zinnsalz mit Salzsäure und fügt Kalichromatlösung zu, so erfolgt eine grüne Färbung der Lösung; versetzt man eine verdünnte Zinnchlorürlösung mit etwas Chlorwasser und fügt einige Tropfen Goldchloridlösung hinzu, so entsteht eine Fällung von Goldpurpur, in sehr verdünnten Lösungen eine purpurrote Färbung.

b) Zweifach Chlorzinn, Zinnchlorid; lat.: stannum bichloratum, franz.: bichloride d'étain, eng.: stannic chloride.

Es bildet im wasserfreien Zustande eine schwere, gelbliche, höchst ätzende Flüssigkeit.

27. Chlorzink, Syn.: Zinkchlorid; lat.: Zincum chloratum, franz.: chlorure de zinc, engl.: zinc chloride.

Weisses, krystallinisches Salz oder geschmolzene Masse, welche Feuchtigkeit anzieht und zerfliesst. Das durch Eindampfen her-

gestellte Salz enthält meistens etwas Zinkoxychlorid und gibt deshalb keine ganz klare Lösung; in jedem Verhältnisse in Wasser löslich.

Es dient zur Bereitung der Messing- und Zinkbäder, der Zinksude; seine Lösung zur Sudvernickelung, zum Löten u. s. w.

Erkennung: Ätzkalilösung fällt weisses, voluminöses Zinkoxydhydrat, welches sich im Überschusse des Ätzkalis wieder auflöst; leitet man in eine mit Essigsäure angesäuerte Lösung von Zinksalz Schwefelwasserstoff, so entsteht eine Fällung von weissem Schwefelzink.

28. Chlorzink-Chlorammonium; lat.: ammonio-zincum chloratum, franz.: chlorure de zinc et d'ammoniaque, engl.: chloride of zinc and ammonia.

Dieses Salz ist eine Verbindung des Chlorzinks mit Salmiak und bildet leichtlösliche Krystalle; seine Lösung in Wasser dient zum Löten und zur Kontaktverzinkung.

29. Chlornickel, Nickelchlorür; lat.: niccolum chloratum, franz.: chlorure de nickel, engl,: nickel chloride.

Es findet sich im Handel als krystallisiertes Salz von tiefgrüner Farbe und als gelbgrünes Pulver; letzteres enthält weit weniger Wasser und weniger freie Säure als die krystallisierte Ware und wird für galvanostegische Zwecke dem krystallisierten Chlornickel vorgezogen. Die Nickelchlorürkrystalle lösen sich sehr leicht in Wasser auf, das Pulver etwas langsamer; setzt letztere Lösung einen gelblichen Niederschlag ab, ein basisches Nickelchlorür, so ist dieses durch Zusatz von etwas Salzsäure in Lösung zu bringen.

Das Chlornickel findet Verwendung zu Nickelbädern.

Erkennung: Versetzt man die grüne Lösung des Salzes mit etwas Salmiakgeist, so bildet sich ein Niederschlag, der sich in einem Überschusse von Salmiakgeist mit tiefblauer Farbe löst.

30. Chlorkobalt, Syn.: Kobaltchlorür; lat.: cobaltum chloratum, franz.: chlorure de cobalte, engl.: cobalt chloride.

Es bildet kleine rosenrote Krystalle, welche beim Erhitzen das Krystallwasser abgeben und in eine blaue Masse übergehen. Die Krystalle sind in Wasser leicht löslich, das wasserfreie blaue Pulver langsam löslich.

Das Chlorkobalt dient zur Bereitung von Kobaltbädern.

Erkennung: Ätzkali fällt aus der Lösung von Chlorkobalt ein blaues basisches Salz, welches allmählich sich in rosenrotes Hydrat verwandelt und bei Luftzutritt in grünbraunes Kobaltoxyduloxydhydrat

übergeht; die wässrige Lösung gibt mit einer Lösung von gelbem Blutlaugensalz einen blass-graugrünen Niederschlag.

31. **Chlorsilber,** Syn.: Silberchlorid; lat.: argentum chloratum, franz.: chlorure d'argent, engl.: silver chloride.

Es bildet ein weisses, schweres Pulver, welches vom Sonnenlichte erst blaugrau, dann violett und schliesslich schwarz wird. Bei seiner Ausfällung aus Silberlösungen (S. 340) scheidet es sich als käsiger Niederschlag ab. Es schmilzt bei 260° ohne Zersetzung zu einer gelblichen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer hornähnlichen, durchscheinenden, zähen Masse erstarrt. Das Chlorsilber ist vollständig unlöslich in Wasser, leicht löslich aber in Salmiakgeist und in Cyankaliumlösung.

Es dient zur Bereitung von Silberbädern, Silbersuden, Anreibeversilberung.

Erkennung: Löslichkeit des Chlorsilbers in Ammoniak, aus welcher Lösung eingetauchte blanke Kupferstreifen metallisches Silber pulverförmig abscheiden.

32. **Chorgold,** Syn.: Goldchlorid; lat.: aurum chloratum, franz.: chlorure d'or, engl.: gold chloride.

Es findet sich im Handel als krystallisiertes Chlorgold von orangegelber Farbe und als braune krystallinische Masse, die man als neutrales oder säurefreies Chlorgold bezeichnet, während das krystallisierte Chlorid stets säurehaltig ist und deshalb für Goldbäder weniger Verwendung findet. Das Goldchlorid ist an der Luft zerfliesslich, beim gelinden Erhitzen bildet sich gelblich-weisses Goldchlorür, bei stärkerer Hitze zerfällt es zu metallischem Golde und Chlorgas.

Versetzt man die wässerige Lösung mit Ammoniak, so entsteht ein gelbbraunes Pulver von Knallgold; im trocknen Zustande ist dasselbe durch Stoss, Reibung und Erhitzen heftig explodierbar, weshalb man das Knallgold, welches man zur Bereitung der Goldbäder aus Goldchloridlösung ausfällt, stets noch feucht weiter verarbeitet.

Erkennung: Durch die Bildung des Knallgoldniederschlages beim Versetzen der Goldchloridlösung mit Ammoniak: durch die Ausfällung von braunem, metallischem Goldpulver beim Vermischen der Chloridlösung mit einer Lösung von Eisenvitriol.

33. **Chlorplatin,** Syn.: Platinchlorid; lat.: platinum bichloratum, franz.: chlorure de platine, engl.: platinic chloride.

Krystallinische, zerfliessliche, rotbraune Masse; leicht löslich in Wasser mit rotgelber Farbe. Es bildet mit Chlorammonium den Platinsalmiak (s. S. 402), welcher ebenso wie das Chlorid zu Platinbädern Verwendung findet. Die Lösung des Platinchlorids dient auch zum Färben des Silbers, Zinns, Messings und anderer Metalle.

Erkennung: Durch die Bildung des Niederschlages von gelbem Platinsalmiak beim Vermischen einer konzentrierten Platinchloridlösung mit einigen Tropfen einer gesättigten Lösung von Salmiaksalz.

V. Cyanverbindungen.

34. Cyankalium, Syn.: Kaliumcyanid, blausaures Kali; lat.: kalium cyanatum, franz.: cyanure de potassium, engl.: potassium cyanide.

Das Cyankalium findet sich im Handel mit verschiedenem Gehalte; für galvanotechnische Zwecke werden verwendet das reine Cyankalium mit 98—99%, das 80, 70 und 60%ige und zum Dekapieren das 45%ige Cyankalium. Es ist Gepflogenheit, zur Darstellung von alkalischen Kupfer- und Messingbädern, sowie Silberbädern das reine Präparat von 98—99% zu gebrauchen, während zur Darstellung einiger Goldbäder die 60%ige Ware vorgezogen wird, weil die Anwesenheit der Pottasche, welche sich in allen Cyankaliumsorten geringeren Gehalts findet, die neuen Bäder besser leitend macht. Man kann übrigens ohne Gefahr für die Leitung der Bäder, auch die Goldbäder mit 98%igem Cyankalium ansetzen, und ebensowenig schadet es gewöhnlich, wenn die übrigen Bäder mit einem geringeren als 98%igem Salze bereitet werden; zum Zusetzen von Cyankalium aber, welches sich von Zeit zu Zeit bei allen cyanhaltigen Bädern erforderlich macht, sollte nur reines, pottaschefreies Cyankalium genommen werden, weil der Pottaschegehalt der geringeren Sorten die Bäder allmählich zu sehr verdickt.

Das Cyankalium ist ohne Zweifel eins der wichtigsten Präparate für den Galvanotechniker. Das reine Produkt von 98—99% ist eine weisse, durchscheinende, krystallinische Masse, auf dem Bruche deutlich krystalline Struktur erkennen lassend, welche im trocknen Zustande geruchlos ist, sobald sie aber etwas Feuchtigkeit angezogen hat, stark nach Blausäure riecht. Es ist leicht löslich in Wasser und darf nur in kaltem Wasser gelöst werden, da Cyankalium, in heisses Wasser geschüttet, partiell zersetzt wird, was der dabei auftretende

Ammoniakgeruch erkennen lässt; dagegen kann die auf kaltem Wege hergestellte Cyankaliumlösung kurze Zeit gekocht werden, ohne eine wesentliche Zersetzung zu erleiden.

Cyankalium muss gut verschlossen aufbewahrt werden, weil es an der Luft zerfliesst und durch die Kohlensäure der Luft zersetzt wird, wobei sich kohlensaures Kali bildet, während Blausäure entweicht. Es ist eins der stärksten Gifte, weshalb beim Manipulieren mit Cyankalium mit Umsicht zu verfahren ist.

Während bis vor zehn Jahren ein rein geschmolzenes Cyankalium von 98—99% im Handel überall erhältlich war, besteht das jetzige Produkt allgemein aus einem Gemische von Cyankalium mit Cyannatrium. Der Grund liegt darin, dass früher das getrocknete gelbe Blutlaugensalz für sich allein verschmolzen wurde, wobei der dritte Teil seines Cyangehaltes verloren ging; jetzt aber wird zur Bindung dieser Cyanmenge das Blutlaugensalz mit metallischem Natrium geschmolzen. Das resultierende Produkt enthält an 78% Cyankalium und 21% Cyannatrium.

Für viele Zwecke der Galvanostegie kann dieses Gemisch das reine Cyankalium vollkommen ersetzen, für manche Prozesse haben sich aber Nachteile bei der Verwendung gezeigt. So z. B. bei Bereitung konzentrierter Goldbäder. Während das Doppelsalz Kaliumgoldcyanür in Wasser sehr leicht löslich ist, ist das Natriumgoldcyanür weit weniger löslich und scheidet sich als hellgelbes Pulver ab. Ein ähnliches Verhalten zeigt das Natriumkupfercyanür, es ist weniger löslich als das Kaliumdoppelsalz und da die Zersetzungsspannungen der Kalium- und Natriumdoppelsalze nicht die gleichen sind, so ist die Benutzung eines Gemisches von Cyankalium und Cyannatrium mindestens unrationell. Man fordere daher für bestimmte Zwecke von seinem Lieferanten ein reines, von Cyannatrium freies Cyankalium.

Cyankalium von 80, 70, 60 und 45% bildet eine grauweisse bis weisse, auf dem Bruche porzellanähnliche Masse; eine leichte graue Färbung ist kein Beweis für Unreinheiten, sondern Folge etwas hoher Temperatur beim Schmelzen und deshalb nicht zu beanstanden. Diese Sorten kommen in Stücken und Stangen vor; die Verwendung der letzteren bietet keinen Vorteil.

Das Verhalten der geringgrädigen Sorten gegen Luft und beim Lösen ist dasselbe wie beim reinen Cyankalium.

Erkennung: Durch den Geruch der Lösung nach bitteren Mandeln; versetzt man eine Lösung von Cyankalium mit Eisenchlorid

und dann mit Salzsäure bis letztere stark vorwaltet, so bildet sich ein Niederschlag von Berliner Blau.

Das reine, pottaschefreie Salz braust auf Zusatz einer sehr verdünnten Säure so gut wie nicht auf, während dies die geringeren pottaschehaltigen Sorten tun. —

Um die Verwendung eines gerade zur Hand befindlichen Cyankalium anderen Gehaltes zu erleichtern, wenn die Vorschrift zur Bereitung von Bädern für ein Cyankalium mit verschiedenem Gehalte lautet, diene nachstehende Tabelle:

Cyankalium von				
98%	80%	70%	60%	45%
1 Gew.-T.	= 1,230 Gew.-T.	= 1,400 Gew.-T.	= 1,660 Gew.-T.	= 2,180 Gew.-T.
0,820 „	= 1 „	= 1,143 „	= 1,333 „	= 1,780 „
0,714 „	= 0,875 „	= 1 „	= 1,170 „	= 1,550 „
0,615 „	= 0,750 „	= 0,857 „	= 1 „	= 1,450 „
0,460 „	= 0,562 „	= 0,643 „	= 0,750 „	= 1 „

35. Cyankupfer; lat: cuprum cyanatum, franz.: cyanure de cuivre, eng.: Copper cyanide.

Es existiert ein Kupfercyanür und ein Kufercyanid; das in der Galvanotechnik verwandte Präparat ist ein Gemenge von Cyanürcyanid; es ist ein grünliches Pulver, dem man nicht alle Feuchtigkeit entzieht, weil das getrocknete Cyankupfer sich nicht so leicht in Cyankalium löst, als das feuchte.

Es findet hauptsächlich als Doppelsalz Cyankupferkalium, d. i. eine Verbindung von Cyankupfer mit Cyankalium, Verwendung zu Kupfer-, Messing, Tombak- und Rotgoldbädern.

Erkennung: Ein erbsengrosses Stück Cyankupfer oder die Lösung mit Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft (Dämpfe nicht einatmen!) und den Rückstand mit Wasser gelöst, gibt eine grünblaue Lösung, die auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak tief blau wird.

36. Cyanzink; lat.: zincum cyanatum, franz.: cyanure de zinc, engl.: zinc cyanide.

Weisses, in Wasser unlösliches Pulver, löslich in Cyankalium, Ammoniak und Alkalisulfiten; je frischer das Cyanzink dargestellt ist, desto leichter löst es sich, während sich getrocknetes Cyanzink schwer löst.

Seine Lösung in Cyankalium bildet das Cyanzinkkalium, welches zu Messingbädern benützt wird.

Erkennung: Das Cyanzink oder dessen Lösung mit Salzsäureüberschuss im Wasserbade verdampft, hinterlässt Chlorzink, welches durch die bei Chlorzink angegebenen Reaktionen als solches zu erkennen ist.

37. Cyansilber, Syn.: Silbercyanid; lat.: argentum cyanatum, franz.: cyanure d'argent, engl.: silver cyanide.

Weisses Pulver, wenig lichtempfindlich, daher sich nur sehr langsam am Lichte schwärzend, unlöslich in Wasser und verdünnten kalten Säuren; es schmilzt bei 400° zu einer dunkelroten Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer gelben, auf dem Bruche körnigen Masse erstarrt.

Es löst sich leicht in Cyankalium, ist aber wenig löslich in Ammoniak und unterscheidet sich hierdurch vom Chlorsilber.

Das Cyansilber bildet mit Cyankalium die Doppelverbindung Cyansilberkalium und dient als solche zur Bereitung der Silberbäder.

38. Ferrocyankalium, Syn.: Kaliumeisencyanür, gelbes Blutlaugensalz, eisenblausaures Kali; lat.: ferro-kalium cyanatum, franz.: cyano-ferrure de potassium, engl.: potassium ferrocyanide.

Grosse zitronengelbe, quadratische Säulen oder Tafeln, welche, ohne Geräusch zu verursachen, sich zerbrechen lassen. In der Wärme verwittert es, unter Verlust seines Krystallwassers zerfällt es zu einem gelblich-weissen Pulver. Das gelbe Blutlaugensalz löst sich in 4 T. Wasser von mittlerer Temperatur, die Lösung ist blassgelb; sie fällt fast alle Metallsalze aus ihren Lösungen, einige Niederschläge sind im Überschusse des Fällungsmittels löslich. Dieses Salz ist nicht giftig.

Es dient zur Darstellung von Silber- und Goldbädern, seine Anwendung bietet aber vor derjenigen von Cyankalium keine Vorteile, wenn man nicht die Nichtgiftigkeit als Vorteil betrachtet.

Erkennung: Die gelbe Lösung mit Eisenchlorid versetzt, bildet einen Niederschlag von Berliner Blau; durch eine Lösung von Kupfervitriol wird ein braunroter Niederschlag erhalten.

VI. Kohlensaure und doppeltkohlensaure Salze.

39. Kohlensaures Kali, Syn.: Kaliumcarbonat, Pottasche; lat.: kalium carbonicum, franz.: carbonate de potasse, engl: potassium carbonate.

Es findet sich im Handel teils als grauweisse, bläuliche, gelbliche Stücke, deren Färbungen durch geringe Mengen verschiedener Metalloxyde bedingt sind, teils rein als weisses Pulver oder in erbsengrossen Stückchen. Das Salz ist leicht zerfliesslich, deshalb gut verschlossen aufzubewahren. Es ist leicht löslich und muss die Lösung in destilliertem Wasser klar sein, wenn das Salz rein war.

Es dient als Zusatz zu einigen Bädern und im unreinen Zustande zum Entfetten.

Erkennung: Die Lösung braust beim Zusatz von Salzsäure auf; die mit Salzsäure neutralisierte Lösung gibt mit Platinchlorid einen schweren gelben Niederschlag von Kaliumplatinchlorid, vorausgesetzt, dass die Lösung nicht zu verdünnt war.

40. Doppeltkohlensaures Kali, Syn.: Kaliumbicarbonat; lat.: kalium bicarbonicum, franz.: bicarbonate de potasse, engl.: potassium bicarbonate.

Farblose, durchscheinende Krystalle, die sich in 4 T. Wasser mittlerer Temperatur klar lösen. Es ist nicht zerfliesslich, seine Lösung verliert beim Kochen Kohlensäure und enthält dann einfachkohlensaures Kali.

Es findet nur geringe Verwendung zu Goldsuden nach französischer Vorschrift.

41. Kohlensaures Natron, Syn.: Natriumcarbonat, Soda; lat.: natrium carbonicum, franz.: carbonate de soude, engl.: sodium carbonate.

Es findet sich in verschiedenen Graden der Reinheit als krystallisierte und als kalcinierte Soda im Handel.

Die krystallisierte Ware bildet wasserhelle, an der Oberfläche häufig verwitterte Krystalle oder Krystallmassen: sie verwittert sehr rasch an der Luft und zerfällt zu weissem Pulver. Durch Glühen verliert sie das Wasser und es bleibt ein weisses Pulver, die kalcinierte Soda, zurück. Die Soda löst sich leicht in Wasser, sie dient als Zusatz zu Kupfer- und Messingbädern, zur Darstellung der kohlensauren Metalloxyde und als gewöhnliche, unreine Soda zum Entfetten.

Die Vorschriften für die Zusätze von kohlensaurem Natron zu Bädern beziehen sich gewöhnlich auf krystallisiertes Salz; will man statt dessen kalcinierte Soda verwenden, so ist für je 1 Gewichtsteil krystallisierte Soda 0,4 Gewichtsteile kalcinierte zu verwenden.

42. Doppeltkohlensaures Natron, Syn.: Natriumbicarbonat; lat.: natrium bicarbonicum, franz.: bicarbonate de soude, engl.: sodium bicarbonate.

Mattweisses Pulver, löslich in 10 T. Wasser von 20° C. Die Lösung verliert beim Kochen die Hälfte der Kohlensäure und enthält dann Natriumcarbonat.

43. Kohlensaurer Kalk, Syn.: Calciumcarbonat, Marmor, Kreide; lat: calcium carbonicum, franz.: carbonate de chaux, engl.: calcium carbonate.

Er bildet rein ein schneeweisses, krystallinisches Pulver, gelbliche Färbung deutet auf einen Eisengehalt; unlöslich in Wasser, löslich unter Aufbrausen in Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure. Natürlich findet sich der kohlensaure Kalk als Marmor, Kalkstein, Kreide.

Als geschlämmte Kreide findet er Verwendung zur Beseitigung eines Säureüberschusses in sauren Kupferbädern, ferner mit Ätzkalk gemischt unter der Bezeichnung „Kalkbrei“ als Entfettungsmittel, mit welchem die zu galvanisierenden Waren gebürstet werden.

44. Kohlensaures Kupferoxyd, Syn.: Kupfercarbonat, Bergblau; lat.: cuprum carbonicum basicum, franz.: hydrocarbonate de cuivre, engl.: copper carbonate.

Das natürlich sich findende kohlensaure Kupfer, das Bergblau, ist eine Verbindung von kohlensaurem Kupfer mit Kupferoxydhydrat und bildet ebenso wie das künstlich dargestellte ein lazurblaues, in Wasser unlösliches, in Säuren unter Aufbrausen lösliches Pulver.

Das aus einer Kupferlösung durch kohlensaure Alkalien gefällte kohlensaure Kupfer hat eine grünliche Farbe.

Es findet Verwendung zu Kupfer- und Messingbädern, zur Schwarzbeize für Messing, zur Beseitigung des Säureüberschusses in sauren Kupferbädern.

Erkennung: Löst sich in Säuren unter Aufbrausen; beim Eintauchen eines Streifens von blankem Eisenblech in die Lösung scheidet sich auf diesem Kupfer ab. Die Lösung mit Ammoniak im Überschuss versetzt, gibt eine tiefblaue Färbung.

45. Kohlensaures Zinkoxyd, Syn.: Zinkcarbonat; lat.: zincum carbonicum, franz.: carbonate de zinc, engl.: zinc carbonate.

Weisses Pulver, unlöslich in Wasser. Das durch Fällung eines Zinksalzes mit kohlensauren Alkalien erhaltene Produkt ist eine Verbindung von kohlensaurem Zink mit Zinkoxydhydrat.

Es dient zu Messingbädern in Verbindung mit Cyankalium, mit dem es Cyanzinkkalium bildet.

Erkennung: In salzsaurer Lösung, die sich unter Aufbrausen bildet, nach den unter Chlorzink (602) angegebenen Reaktionen.

46. Kohlensaures Nickeloxydul, Syn.: Nickelcarbonat; lat.: niccolum carbonicum, franz.: carbonate de nickel, engl.: nickel carbonate.

Hellgrünes Pulver, unlöslich in Wasser, löslich unter Aufbrausen in Säuren.

Es findet Verwendung zum Neutralisieren sauer gewordener Nickelbäder.

Erkennung: Es löst sich unter Aufbrausen in Salzsäure zu einer grünen Flüssigkeit, aus der wenig Ammoniak Nickeloxydulhydrat fällt, welches bei Zugabe eines Ammoniaküberschusses mit blauer Farbe wieder in Lösung geht.

47. Kohlensaures Kobaltoxydul, Syn.: Kobaltcarbonat; lat.: cobaltum carbonicum, franz.: carbonate de cobalte, engl.: cobalt carbonate.

Rötliches Pulver, unlöslich in Wasser, löslich in Säuren zu einer roten Flüssigkeit.

VII. Schwefelsaure und schwefligsaure Salze.

48. Schwefelsaures Natron, Syn.: Natriumsulfat, Glaubersalz, lat.: natrium sulfuricum, franz.: sulfate de soude, engl.: sodium sulphate.

Klare, an der Luft verwitternde Krystalle von kühlendem, bitterlich-salzigem Geschmack; leicht löslich in Wasser. Die Krystalle schmelzen beim Erwärmen in ihrem Krystallwasser und hinterlassen beim Glühen kalciniertes Glaubersalz.

Es findet Verwendung als Zusatz zu einigen Bädern.

49. Schwefelsaures Ammon, Syn.: Ammoniumsulfat; lat.: ammonium sulfuricum, franz.: sulfate d'ammoniaque, engl.: ammonium sulphate.

Es bildet rein ein neutrales, farbloses Salz, welches luftbeständig ist, sich leicht in Wasser löst und beim Erhitzen sich verflüchtigt.

Das schwefelsaure Ammon dient als Leitungssalz für Nickel-Kobalt- und Zinkbäder.

Erkennung: Durch die Verflüchtigung beim Erhitzen; die konzentrierte Lösung mit Platinchlorid versetzt gibt einen gelben Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid; die mit einigen Tropfen Salzsäure

versetzte Ammoniumsulfatlösung, gibt mit Chlorbaryum einen weissen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt.

50. Schwefelsaures Kalium-Aluminium, Syn.: Alaun, Kalialaun; lat.: kalio-aluminium sulfuricum, franz.: sulfate de potasse et d'aluminium, engl.: aluminium potassium sulphate.

Farblose Krystalle oder Krystallstücke von säuerlich zusammenziehendem Geschmack, welche schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser sind und deren Lösung schwach sauer reagiert. Beim Erwärmen schmelzen die Krystalle unter Aufschäumen und verwandeln sich in eine weisse, schwammige Masse, den gebrannten Alaun.

Der Kalialaun dient zur Bereitung von Zinkbädern und zum Avivieren der Goldfarbe.

Erkennung: Die Lösung wird auf Zusatz von phosphorsaurem Natron gallertartig gefällt, das gefällte Tonerdephosphat ist in Ätzkali löslich, unlöslich in Essigsäure.

51. Schwefelsaures Ammonium-Aluminium, Syn.: Ammoniakalaun; lat.: ammonio-aluminium sulfuricum, franz.: sulfate d'ammoniaque et d'aluminium, engl.: ammonium-alum.

Sie gleicht dem Kalialaun im Äussern vollkommen, beim Glühen verliert sie aber das schwefelsaure Ammonium und hinterlässt reine Tonerde.

Diese Verbindung wird verwendet zur Darstellung eines Zinksudes für Eisen und Stahl.

Erkennung: Wie bei Kalialaun; erhitzt man den zerriebenen Ammoniakalaun mit Ätzkalilauge, so macht sich ein Ammoniakgeruch bemerkbar.

52. Schwefelsaures Eisenoxydul, Syn.: Eisenoxydulsulfat; Eisenvitriol; lat.: ferrum sulfuricum, franz.: sulfate de fer, engl.: iron protosulphate.

Der reine Eisenvitriol bildet bläulich-grüne, durchsichtige Krystalle von süsslich zusammenziehendem Geschmacke, die in Wasser leicht löslich sind und an der Luft verwittern und oxydieren. Der rohe Eisenvitriol bildet grüne, oft mit gelbem Pulver überzogene Brocken und enthält gewöhnlich neben schwefelsaurem Eisenoxydul auch die Sulfate von Kupfer und Zink, sowie schwefelsaures Eisenoxyd.

Er dient zur Bereitung von Eisenbädern und zur Reduktion von Gold aus seinen Lösungen.

Erkennung: Versetzt man die grüne Lösung mit einigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure, so bildet sich an der Berührungsstelle ein schwarzblauer Ring; die lauwarme Lösung mit Goldchlorid versetzt, scheidet Gold als braunes Pulver ab, welches beim Reiben Goldglanz annimmt.

53. Schwefelsaures Eisenoxydul-Ammon, Syn.: Ammoniumferrosulfat; lat.: ammonio-ferrum sulfuricum, franz.: sulfate de fer ammoniacal, engl.: iron-ammonium sulphate.

Grüne, luftbeständige Krystalle, welche sich nicht so leicht oxydieren, wie der Vitriol; leicht löslich in Wasser.

Es findet wie der Vitriol zu Eisenbädern Verwendung.

54. Schwefelsaures Kupferoxyd, Syn.: Kupfersulfat, Kupfervitriol, blauer Vitriol; lat.: cuprum sulfuricum, franz.: sulfate de cuivre, engl.: copper sulphate.

Grosse blaue, durchsichtige Krystalle, oberflächlich verwitternd, in 4 Teilen kaltem Wasser löslich. Kupfervitriol von nicht reiner blauer Farbe, sondern mit grünlichem Schimmer, ist mit Eisenvitriol verunreinigt und für galvanische Zwecke zu verwerfen.

Der Kupfervitriol dient zur Bereitung von alkalischen Kupfer- und Messingbädern, sauren Kupferbädern, zur Kupferbeize.

Erkennung: Durch das Aussehen; kaum mit etwas anderem zu verwechseln. Einen Eisengehalt erkennt man, wenn man Kupfervitriollösung mit etwas Salpetersäure kocht und mit Salmiakgeist im Überschuss versetzt; braune Flocken zeigen Eisen an.

55. Schwefelsaures Zinkoxyd, Syn.: Zinksulfat, Zinkvitriol, weisser Vitriol; lat.: zincum sulfuricum, franz.: sulfate de zinc, engl.: zinc sulphate.

Es bildet kleine farblose Prismen von herbem metallischem Geschmacke, die oberflächlich leicht verwittern und leicht löslich sind. Beim Erhitzen schmelzen die Krystalle, beim Glühen zerfällt es in entweichende schweflige Säure und Sauerstoff, während Zinkoxyd als Rückstand bleibt.

Es dient zur Bereitung von Messing- und Zinkbädern, sowie zu Mattbrennen.

Erkennung: Versetzt man Zinkvitriollösung mit Essigsäure und leitet Schwefelwasserstoff ein, so bildet sich ein weisser Niederschlag von Schwefelzink. Ein geringer Eisengehalt, der sich dadurch zu erkennen gibt, dass die mit Ammoniak alkalisch gemachte Zink-

vitriollösung mit Schwefelammonium keinen rein weissen, sondern etwas gefärbten Niederschlag gibt, ist nicht zu beanstanden, da er bei der Verwendung keine Nachteile bringt.

56. Schwefelsaures Nickeloxydul, Syn.: Nickelsulfat, Nickelvitriol; lat.: niccolum sulfuricum, franz.: sulfate de nickel, engl.: nickel sulphate.

Schön dunkelgrüne Krystalle, mit grüner Farbe leicht in Wasser löslich, die beim Erhitzen über 280° gelbes wasserfreies Nickelsulfat hinterlassen.

Es dient wie das folgende Doppelsalz zur Bereitung von Nickelbädern und zum Färben des Zinks.

Erkennung: Versetzt man die Lösung mit Ammoniak, so geht die grüne Farbe in blau über; kohlensaures Kali fällt blassgrünes basisch-kohlensaures Nickeloxydul, welches auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak mit blauer Farbe in Lösung geht. Einen Kupfergehalt erkennt man durch die Abscheidung von schwarzbraunem Schwefelkupfer beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die stark mit Salzsäure angesäuerte erwärmte Lösung.

57. Schwefelsaures Nickeloxydul-Ammon, Syn.: Nickelammoniumsulfat, Nickelsalz, Nickel-Ammon, lat.: niccolum sulfuricum ammoniatum, franz.: sulfate de nickel ammoniacal, engl.: nickel ammonium sulphate.

Bildet grüne Krystalle von etwas hellerer Farbe als der Nickelvitriol, und ist in Wasser schwieriger löslich als dieser.

Die Verwendung und Erkennung ist die gleiche wie bei Nickelvitriol angegeben. Zur Unterscheidung von Nickelvitriol diene folgende Reaktion: Erhitzt man letzteren in konzentrierter Lösung mit dem gleichen Volumen starker Kali- oder Natronlauge, so zeigt sich kein Geruch von Ammoniak, während das schwefelsaure Nickeloxydul-Ammon Ammoniakgas entwickelt, das an einem mit Salzsäure befeuchteten Glasstabe starke Nebel bildet.

58. Schwefelsaures Kobaltoxydul, Syn.: Kobaltsulfat, Kobaltvitriol; lat.: cobaltum sulfuricum, franz.: sulfate de cobalte, engl.: cobalt sulphate.

Es krystallisiert in luftbeständigen, carmoisinroten Krystallen, von stechend metallischem Geschmacke, die sich leicht in Wasser mit roter Farbe lösen. Beim Erhitzen verlieren die Krystalle das Krystallwasser ohne zu schmelzen und werden undurchsichtig und rosenrot.

Es findet Verwendung zu Kobaltbädern mit Batterie und zur Kontaktverkobaltung.

Erkennung: Ätzkali fällt bei Abwesenheit von Ammoniaksalzen blaues basisches Salz, das beim Erwärmen in rosenrotes Kobaltoxydulhydrat und bei längerem Stehen an der Luft in grünbraunes Oxyduloxydhydrat übergeht. Versetzt man eine konzentrierte, mit Essigsäure stark angesäuerte Lösung des Salzes mit einer Lösung von salpetrigsaurem Kali, so bildet sich ein rötlichgelber Niederschlag von salpetrigsaurem Kobaltoxydkali.

59. Schwefelsaures Kobaltoxydul-Ammon, Syn.: Kobaltammoniumsulfat, Kobalt-Ammon; lat.: cobaltum sulfuricum ammoniatum, franz.: sulfate de cobalte et d'ammoniaque, engl.: Cobalt-ammonium sulphate.

Das Salz bildet Krystalle von gleicher Farbe wie der Kobaltvitriol, die etwas weniger leicht in Wasser löslich sind.

60. Schwefligsaures Natron.

a) Einfach schwefligsaures Natron, Syn.: Neutrales schwefligsaures Natron, Natriumsulfit; lat.: natrium sulfurosum, franz.: sulfite de soude, engl.: sodium sulphite.

Klare, farblose und geruchlose Krystalle, welche an der Luft oberflächlich verwittern und leicht löslich in Wasser sind. Die Lösung reagiert schwach alkalisch.

Es dient zur Bereitung von Goldbädern, Kupfer- und Messingbädern, zur Eintauchversilberung u. s. w.

Erkennung: Die Lösung zeigt nach dem Versetzen mit verdünnter Schwefelsäure einen Geruch nach brennendem Schwefel (schwefliger Säure).

b) Doppeltschwefligsaures Natron, Syn.: Saures schwefligsaures Natron, Natriumbisulfit; lat.: natrium bisulfurosum, franz.: bisulfite de soude, engl.: sodium bisulphite.

Kleine Krystalle oder häufiger ein leicht gelblich gefärbtes Pulver, stark nach schwefliger Säure riechend und leicht löslich in Wasser. Die Lösung reagiert stark sauer und lässt schweflige Säure entweichen.

Es dient zur Bereitung der alkalischen Kupfer- und Messingbäder.

Sowohl das einfache, wie doppeltschwefligsaure Natron müssen vor Lufteinfluss geschützt und in gut verschlossenen Büchsen auf-

bewahrt werden, da sie an der Luft sich in schwefelsaures Natron verwandeln.

61. Schwefligsaures Kupferoxyd-Oxydul, Syn.: Cupricuprosulfit; lat.: cuprum sulfurosum, franz.: sulfite de cuivre, engl.: copper sulphite.

Rotes, krystallinisches Pulver, in Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Cyankalium mit nur ganz schwacher Cyanentwickelung.

Es dient zur Bereitung von alkalischen Kupferbädern an Stelle des Grünspans, Kupfervitriols oder des Kupferoxyduls.

VIII. Salpetersaure Salze.

62. Salpetersaures Kali, Syn.: Kaliumnitrat, Kalisalpeter; lat.: kalium nitricum, franz.: nitrate de potasse, engl.: potassium nitrate.

Es bildet grosse gestreifte, gewöhnlich hohle, prismatische Krystalle und kommt im Handel auch noch als grobes Salzpulver vor, in 4 Teilen Wasser von mittlerer Temperatur löslich. Die Lösung besitzt einen bitter-salzigen Geschmack und reagiert neutral. Der Kalisalpeter schmilzt bei Glühhitze und erstarrt beim Erkalten zu einer undurchsichtigen krystallinischen Masse.

Er dient zu Entsilberungsbeizen, zum Mattieren von Gold und Vergoldung und kann für diese Zwecke durch den billigeren Natronsalpeter ersetzt werden.

Erkennung: Ein Stückchen Kohle auf schmelzenden Salpeter geworfen verbrennt mit grosser Heftigkeit; die nicht zu verdünnte Lösung des Salpeters gibt beim Versetzen mit einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung von doppeltweinsaurem Natron einen krystallinischen Niederschlag von Weinstein.

63. Salpetersaures Natron, Syn.: Natriumnitrat, Natronsalpeter, Chilesalpeter; lat.: nitrium nitricum, franz.: nitrate de soude, engl.: sodium nitrate.

Farblose, feucht aussehende Krystalle, welche leicht löslich sind und deren Lösung neutral reagiert.

Es findet die gleiche Verwendung wie der Kalisalpeter.

64. Salpetersaures Quecksilberoxydul, Syn.: Quecksilberoxydulnitrat; lat.: hydrargyrum nitricum oxydulatum, franz.: nitrate de mercure, engl.: Mercurous nitrate.

Es bildet kleine farblose, ziemlich durchsichtige Krystalle, die an der Luft schwach verwittern; sie schmelzen beim Erhitzen und verwandeln sich unter Entwickelung gelbroter Dämpfe in gelbrotes Quecksilberoxyd, das sich beim weiteren Erhitzen vollständig verflüchtigt. Mit wenig Wasser liefert es eine klare Lösung, die sich bei weiterem Wasserzusatz durch Abscheidung eines basischen salpetersauren Quecksilbersalzes milchig trübt; auf Zusatz von Salpetersäure verschwindet die Trübung.

Es dient zum Verquicken der Zinke der Elemente, der Waren vor dem Versilbern und zum Avivieren (mit darauffolgendem Erhitzen) der Vergoldung. Für die gleichen Zwecke findet auch Verwendung

65. Salpetersaures Quecksilberoxyd, Syn.: Quecksilberoxydnitrat.

Es ist nur schwierig krystallisiert zu erhalten und bildet in dem Zustande, in dem es vom Galvanotechniker verwendet wird, eine ölige, schwere, leicht gelb gefärbte Flüssigkeit, die mit Wasser ebenfalls ein basisches Salz abscheidet und auf Zusatz von Salpetersäure wieder klar wird.

Erkennung: Ein blanker Kupferstreifen in die Lösungen des salpetersauren Quecksilberoxyduls und Quecksilberoxyds eingetaucht, überzieht sich mit weissem Amalgam, welches beim Erhitzen verschwindet.

66. Salpetersaures Silberoxyd, Syn.: Silbernitrat, Silbersalpeter, Höllenstein; lat.: argentum nitricum, franz.: nitrate d'argent, engl.: silver nitrate.

Es findet sich im Handel krystallisiert und geschmolzen in Stangenform. Für unsere Zwecke sollte ausschliesslich nur die reinste, säurefreie krystallisierte Ware Verwendung finden. Die Krystalle sind farblose, durchsichtige Tafeln, die sich leicht in Wasser lösen und ätzend giftig wirken, bei Berührung mit der Haut und allen organischen Substanzen diese schwärzend. In der Hitze schmelzen die Krystalle zu einer farblosen, öligen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt.

Es dient zur Darstellung von Chlorsilber und Cyansilber für die Silberbäder, wie es auch zu diesem Zwecke direkt mit Cyankalium zu Cyansilberkalium gelöst werden kann; die alkoholische Lösung wird verwendet zum Metallisieren von nichtleitenden Formen für galvanoplastische Niederschläge.

Erkennung: Salzsäure und Kochsalzlösung bewirken in der Lösung des Silbernitrates die Ausfällung von Chlorsilber, das sich am Lichte schwärzt und in Ammoniak löslich ist.

IX. Phosphorsaure und pyrophosphorsaure Salze.

67. Phosphorsaures Natron, Syn.: Natriumphosphat; lat.: natrium phosphoricum, franz.: phosphate de soude, engl.: sodium phosphate.

Grosse, klare, leicht verwitternde Krystalle, deren Lösung in Wasser alkalisch reagiert. Es dient zur Bereitung von Goldbädern, zur Darstellung von Metallphosphaten, zum Löten.

Erkennung: Die verdünnte Lösung gibt, mit salpetersaurem Silber versetzt, einen gelben Niederschlag von phosphorsaurem Silber.

68. Pyrophosphorsaures Natron, Syn.: Natriumpyrophosphat; lat.: natrium pyrophosphoricum, franz.: pyrophosphate de soude, engl.: sodium pyrophosphate.

Es bildet weisse, nicht verwitternde Krystalle, löslich in 6 T. Wasser mittlerer Temperatur zu einer alkalisch reagierenden Flüssigkeit; es findet sich überdies auch als wasserfreies, weisses Pulver im Handel, doch sei bemerkt, dass die Vorschriften für die Bereitung der Bäder auf das krystallisierte Salz bezogen sind.

Findet Verwendung zu Gold-, Nickelbronze- und Zinnbädern.

Erkennung: Die verdünnte Lösung wird durch salpetersaures Silber nicht gelb, sondern weiss gefällt.

69. Phosphorsaures Ammoniak, Syn.: Ammoniumphosphat; lat.: ammonium phosphoricum, franz.: phosphate d'ammoniaque, engl.: ammonium phosphate.

Farbloses Krystallpulver oder Salzmehl, welches sich ziemlich leicht in Wasser löst; die Lösung soll möglichst neutral sein. Ein nach Ammoniak riechendes Salz ist ebenso wie ein sauer reagierendes zu verwerfen.

Es dient zur Bereitung von Platinbädern nach Roseleurs Vorschrift.

X. Salze der organischen Säuren.

70. Doppelt weinsteinsaures Kali, Syn.: Weinstein, Cremor Tartari; lat.: kalium bitartaricum, franz.: bitartrate de potasse, engl.: potassium bitartrate.

Das reine Salz bildet kleine, durchsichtige, säuerlich schmeckende, in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Krystalle oder weisse Krystallkrusten; der rohe Weinstein bildet graue oder schmutzigrote Krystallkrusten. Im fein gepulverten Zustande wird der gereinigte Weinstein als Weinsteinrahm, Cremor Tartari, bezeichnet.

Der Cremor Tartari findet Verwendung zur Bereitung der Silber- und Zinn-Weisssude, der Anreibeversilberung und zum Kratzen verschiedener Niederschläge.

71. Weinsaures Kali-Natron, Syn.: Natriumkaliumtartrat, Seignettesalz; lat.: natro-kalium tartaricum, franz.: tartrate de potasse et de soude, engl.: potassium sodium tartrate.

Grössere wasserhelle, farblose und luftbeständige Krystalle, von bitterlich-salzigem, kühlendem Geschmack, in 2,5 T. Wasser von mittlerer Temperatur löslich; die Lösung reagiert neutral.

Es dient zur Bereitung von cyanürfreien Kupferbädern, sowie von Nickel- und Kobaltbädern nach Warren, die im einfachen Zellenapparate zersetzt werden.

Erkennung: Die Lösung lässt auf Zusatz von Essigsäure reichlich Weinstein fallen.

72. Weinsaures Kali-Antimonoxyd, Syn.: Brechweinstein; lat.: stibio-kalium tartaricum, franz.: tartrate de potasse et d'antimoine, engl.: antimony potassium tartrate.

Es bildet kleine, wasserhelle, glänzende Krystalle, die allmählich trübe und weiss werden; schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser, die Lösung reagiert schwach sauer.

Seine einzige Verwendung ist zur Bereitung von Antimonbädern.

Erkennung: Schwefelsäure, Salpetersäure, Oxalsäure geben einen weissen, im Überschusse der kalten Säure nicht löslichen Niederschlag; Schwefelwasserstoff färbt die verdünnte Lösung rot. Salzsäure bewirkt einen im Überschusse der Säure wieder löslichen Niederschlag.

73. Essigsaures Kupferoxyd, Syn.: Kupferacetat, Grünspan; lat.: cuprum aceticum, franz.: acétate de cuivre, engl.: copper acetate.

Es findet sich im Handel ein sauer reagierendes krystallisiertes Salz, der krystallisierte Grünspan und ein pulverförmiges neutrales Salz, der neutrale raffinierte Grünspan.

Das krystallisierte essigsaure Kupferoxyd bildet dunkelgrüne, undurchsichtige Prismen, die leicht verwittern und sich dabei mit

einem hellgrünen Pulver bedecken; schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Ammoniak mit blauer Farbe, sowie in Cyankalium und Alkalisulfiten.

Das neutrale essigsaure Kupferoxyd bildet ein blaugrünes krystallinisches Pulver, welches in Wasser schwer und unter Abscheidung eines basischeren Salzes nur partiell löslich ist, von Ammoniak aber ebenfalls leicht zu einer blauen Flüssigkeit gelöst wird.

Das essigsaure Kupferoxyd dient zur Darstellung von Kupfer- und Messingbädern, zur Erzeugung künstlicher Patinas, zum Färben der Vergoldung u. s. w.

Erkennung: Beim Übergiessen mit Schwefelsäure tritt ein starker Geruch nach Essigsäure auf; blaue Lösung durch Ammoniak.

74. Essigsaures Bleioxyd, Syn.: Bleiacetat, Bleizucker; lat.: plumbum aceticum, franz.: acétate de plomb, engl.: lead acetate.

Farblose, glänzende Prismen oder Nadeln, von widerlich süssem Geschmack und giftig. Die Krystalle verwittern an der Luft, schmelzen schon bei 40° C., und sind leicht löslich in Wasser, damit eine leicht getrübte Lösung gebend. Bei höherer Temperatur als dem Schmelzpunkte entweicht Essigsäure, bez. Aceton.

Der Bleizucker dient zur Bereitung von Bleibädern (Nobilische Farbenringe) und von Buntbädern zum Färben von Kupfer und Messing.

Erkennung: Versetzt man essigsaures Bleioxyd in Lösung mit einer Lösung von chromsaurem Kali, so bildet sich ein schwerer gelber Niederschlag von chromsaurem Bleioxyd.

75. Zitronensaures Natron, Syn.: Natriumcitrat; lat.: natrium citricum, franz.: citrate de soude, engl.: sodium citrate.

Farblose, feucht aussehende Krystalle, leicht löslich in Wasser; die Lösung soll neutral reagieren.

Es findet Verwendung zum Platinbade nach Böttgers Vorschrift, als Leitungssalz zu Nickel- und Zinkbädern.

Anhang.

Mass- und Gewichts-Tabellen.

Metrische Masse.

Längenmasse:

1 Meter (m) = 10 Dezimeter (dcm) = 100 Zentimeter (cm) = 1000 Millimeter (mm)

10 Meter = 1 Dekameter (dkm)
100 „ = 1 Hektometer (hm)
1000 „ = 1 Kilometer (km)
10000 „ = 1 Miriameter (My oder Mm).

Flächenmasse:

1 Quadratmeter (qm) = 100 Quadratdezimeter (qdm) = 10000 Quadratzentimeter (qcm) = 1000000 Quadratmillimeter (qmm)

100 Quadratmeter = 1 Ar (a)
10000 Quadratmeter = 100 Ar = 1 Hektar (ha).

Gewichtsmasse:

1 Kilogramm (kg) = 10 Hektogramm (hg) = 100 Dekagramm (dkg) = 1000 Gramm (g)

1 Gramm = 10 Dezigramm (dg) = 100 Zentigramm (cg) = 1000 Milligramm (mg)

100 kg = 1 Meterzentner
1000 kg = 10 Meterzentner = 1 Tonne

Kubikmasse:

1 Kubikmeter (cbm) = 1000 Kubikdezimeter (cbdm) = 1000000 Kubikzentimeter (ccm) = 1000000000 Kubikmillimeter (cbmm)

$^1/_{10}$ Kubikmeter = 100 Liter (l) = 1 Hektoliter (hl)

$^1/_{1000}$ Kubikmeter = 1 Kubikdezimeter (cbdm) = 1 Liter (l).

England und Nord-Amerika.

1 Fuss = 12 Zoll = $^1/_3$ Yard = 0,30479 m
1 Ruthe = 5 $^1/_2$ Yards = 5,0291 m
1 Meile = 1760 Yards = 8 Furlongs = 1609,2 m
1 Acker = 160 Quadratruthen = 40,467 a
1 Gallon = 4,5435 Liter
1 Quarter = 8 Bushels = 32 Peaks = 64 Gallons = 256 Quarts = 512 Pints = 290,78 Liter
1 Bushel = 8 Gallons = 36,848 Liter
1 Pfund (avoir du poid) = 453,59 Gramm
1 Pfund Troy-Gew. = 5760 Grains = 373,246 Gramm
1 Tonne = 20 Zentner = 160 Stein = 2240 Av. Pfund.

Russland.

1 Fuss = 1 engl. Fuss = 135,114 Pariser Linien = 0,3048 m
1 Arschin = 4 Tschetwert = 16 Werschock = 48 engl. Zoll = 1,21916 m
1 Werst = 3500 Fuss = 500 Saschehn = 1066,78 m
1 Saschehn = 3 Arschin = 7 Fuss = 48 Werschock = 84 Zoll = 2,1336 m
1 Pfund = 32 Loth = 96 Solotnik = 409,52 g
1 Tschetwert = 1601,212 russ. Kubikzoll = 2 Osmini = 4 Pajok = 8 Tschetwerik = 64 Garnez = 206,902 Liter.

Alte Flüssigkeitsmasse in Litermasse umgerechnet und umgekehrt.

Länder	Masse	= Liter	1 Hektoliter =
Baden	Ohm	150,00	0,667 Ohm
"	Mass	1,50	66,7 Mass
Bayern	Eimer	64,142	1,559 Eimer
"	Mass	1,069	93,543 Mass
Braunschweig	Ohm	149,90	0,667 Ohm
"	Quartier	0,937	106,74 Quartiers
Hessen-Darmstadt	Ohm	160,00	0,625 Ohm
"	Mass	2,00	50,00 Mass
Preussen	Ohm	137,40	0,728 Ohm
"	Quart	1,145	87,334 Quart
Sachsen	Eimer	67,36	1,484 Eimer
"	Kanne	0,936	106,88 Kannen
Württemberg	Eimer	293,93	0,340 Eimer
"	Mass	1,837	54,435 Mass
England	Gallon	4,5435	22,01 Gallons
"	Quart	1,1359	88,04 Quarts
Österreich	Eimer	58,016	1,72 Eimer
"	Mass	1,415	70,67 Mass
Russland	Wredo	12,299	8,13 Wredo
"	Kruschky	1,2299	81,31 Kruschky
Schweden	Ohm	157,031	0,64 Ohm
"	Kanne	2,617	38,21 Kannen
Schweiz	Ohm	150,00	0,667 Ohm
"	Mass	1,50	66,7 Mass

Tabelle über Gewichte und Widerstände von Kupferdrähten.

Durchmesser in mm	Querschnitt in qmm	Meterzahl per 1 kg	Gewicht pro 1 m in g	Widerstand pro 1 m in Ohm	Länge pro Ohm in m
0,5	0,20	572,4	1,747	0,0846	11,82
1	0,80	142,9	7,000	0,0212	47,14
1,5	1,75	63,5	15,730	0,0094	106,29
2	3	35,7	27,960	0,00529	188,9
2,5	5	22,86	43,620	0,00339	295,2
3	7	15,87	62,900	0,00235	425,2
4	12,5	8,93	111,800	0,00132	756,1
5	20	5,714	174,800	0,000847	1181
6	28,25	3,970	251,600	0,000588	1700
7	38,5	2,784	342,500	0,000432	2315
8	50	2,232	447,400	0,000331	3024
9	63,5	1,763	566,200	0,000261	3827
10	78,5	1,429	699	0,000212	4724
11	95,0	1,179	846	0,0001831	5460
12	113,1	0,993	1007	0,0001539	6500
13	132,7	0,846	1181	0,0001311	7630
14	153,9	0,730	1370	0,0001131	8850
15	176,7	0,636	1573	0,0000985	10160
16	201,1	0,559	1790	0,0000865	11560
17	227	0,495	2020	0,0000767	13050
18	254,5	0,4415	2265	0,0000684	14620
19	283,5	0,3962	2524	0,0000614	16300
20	314,2	0,3576	2796	0,0000554	18050
21	346,4	0,3244	3083	0,0000503	19900
22	380,1	0,2956	3384	0,00004577	21850
23	415,5	0,2704	3698	0,00004187	23880
24	452,4	0,2483	4027	0,00003845	26010
25	490,8	0,2289	4369	0,00003544	28210
26	531	0,2116	4726	0,00003277	30520
27	572,9	0,1962	5096	0,00003039	32910
28	616	0,1825	5480	0,00002826	35390
29	661	0,1701	5880	0,00002634	37970
30	707	0,1589	6290	0,00002462	40630
31	755	0,1489	6720	0,00002305	43380
32	804,1	0,1397	7160	0,00002163	46230
33	855,1	0,1314	7610	0,00002034	49170
34	908	0,1237	8080	0,00001916	52200
35	962	0,1168	8560	0,00001809	55300

Tabelle über Spannungsverlust und Erwärmung von Kupferdrähten,

A. für Ströme von 5 bis 90 Amper.

Durchmesser des Drahtes in mm	5 A			10 A			20 A			30 A		
	Spannungsverlust per km in V	Absorb. Effekt per km PS	Temperaturerhöhung in °C	Spannungsverlust per km in V	Absorb. Effekt per km PS	Temperaturerhöhung in °C	Spannungsverlust per km in V	Absorb. Effekt per km PS	Temperaturerhöhung in °C	Spannungsverlust per km in V	Absorb. Effekt per km PS	Temperaturerhöhung in °C
1	104,0	0,72	21	213	2,9	82	—	—	—	—	—	—
1,5	48,7	0,32	6	80	1,1	24	—	—	—	—	—	—
2	26,0	0.18	3	53,7	0,72	10	106	2,9	41	169	6,9	92
2,5	16,2	0,11	1	33,8	0,46	5	66	1,8	21	108	4,4	47
3	11,7	0,08	0,8	23,6	0,32	3	44	1,2	12	74	3,1	27
3,5	8,8	0,06	0,5	16,9	0,23	2	34	0,92	7	54	2,2	17
4	7,4	0,05	0,3	13,0	0,18	1	26,5	0,72	5	42	1,7	11
5	—	—	—	8,1	0,11	0,7	18	0,45	3	27	1,1	5
6	—	—	—	5,8	0,08	0,4	11,8	0,32	2	18,9	0,77	3
7	—	—	—	4,4	0,06	0,2	10,5	0,28	1	13,7	0,56	2
8	—	—	—	3,7	0,05	0,2	6,5	0,18	0,6	10,5	0,43	1
9	—	—	—	2,9	0,04	0,1	5,2	0,14	0,4	8,3	0,34	1
10	—	—	—	—	—	—	4,4	0,12	0,3	6,8	0,28	0,7
11	—	—	—	—	—	—	3,7	0,10	0,2	5,6	0,23	0,6
12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4,7	0,19	0,4
13	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3,9	0,16	0,3
14	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
17	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
19	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Durchmesser des Drahtes in mm	40 A			50 A			60 A		
	Spannungsverlust per km in V	Absorb. Effekt per km PS	Temperaturerhöhung in °C	Spannungsverlust per km in V	Absorb. Effekt per km PS	Temperaturerhöhung in °C	Spannungsverlust per km in V	Absorb. Effekt per km PS	Temperaturerhöhung in °C
1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	95,6	5,1	49	—	—	—	—	—	—
3,5	68,1	3,7	28	—	—	—	—	—	—
4	53,3	2,9	21	66,2	4,5	32	—	—	—
5	33,0	1,8	11	42,6	2,9	16	52,4	4,1	24
6	23,9	1,3	6	29,4	2,0	10	35,7	2,9	14
7	17,5	0,94	4	22,1	1,5	6	25,8	2,1	9
8	13,2	0,72	3	16,2	1,1	4	19,6	1,6	6
9	10,7	0,57	2	11,8	0,89	3	15,9	1,3	4
10	9,0	0,46	1	10,7	0,72	2	12,3	1,0	3
11	7,5	0,41	1	8,8	0,59	2	10,4	0,85	2
12	5,9	0,32	0,8	7,5	0,50	1	8,9	0,72	2
13	5,2	0,27	0,6	6,2	0,42	1	7,6	0,61	1
14	4,3	0,23	0,5	5,5	0,37	0,8	6,5	0,53	1
15	3,9	0,20	0,4	4,7	0,32	0,6	5,8	0,46	0,9
16	—	—	—	4,1	0,28	0,5	4,9	0,40	0,8
17	—	—	—	3,7	0,25	0,4	4,4	0,36	0,6
18	—	—	—	—	—	—	3,9	0,32	0,5
19	—	—	—	—	—	—	3,6	0,29	0,4
20	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Durchmesser des Drahtes in mm	70 A			80 A			90 A		
	Spannungsverlust per km in V	Absorb. Effekt per km PS	Temperaturerhöhung in °C	Spannungsverlust per km in V	Absorb. Effekt per km PS	Temperaturerhöhung in °C	Spannungsverlust per km in V	Absorb. Effekt per km PS	Temperaturerhöhung in °C
1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	58,9	5,6	32	68,1	7,3	42	77,0	9,3	53
6	41,0	3,9	19	47,8	5,2	24	54,0	6,5	31
7	30,5	2,9	12	34,0	3,7	15	38,4	4,7	19
8	23,1	2,2	8	26,7	2,9	10	27,2	3,6	13
9	17,9	1,7	6	21,1	2,3	7	23,7	2,9	9
10	14,7	1,4	4	16,6	1,8	5	18,8	2,3	7
11	12,6	1,2	3	13,8	1,5	4	17,8	1,9	5
12	10,4	0,98	2	12,0	1,3	3	13,1	1,6	4
13	8,8	0,83	2	10,1	1,1	2	11,4	1,4	3
14	7,5	0,72	2	8,6	0,94	2	9,8	1,2	2
15	6,5	0,62	1	7,5	0,81	2	8,2	1,0	2
16	5,8	0,55	1	6,6	0,72	1	7,5	0,91	2
17	5,1	0,49	0,8	5,9	0,64	1	6,7	0,81	1
18	4,5	0,43	0,7	5,2	0,57	0,9	5,9	0,71	1
19	4,1	0,39	0,6	4,7	0,51	0,8	5,3	0,64	1
20	3,7	0,35	0,5	4,2	0,46	0,7	4,8	0,58	1

B. für Ströme von 100 bis 1000 Amper.

Durchmesser des Drahtes in mm	100 A			200 A			300 A			400 A			500 A		
	Spannungsverlust per km in V	Absorb. Effekt per km PS	Temperaturerhöhung in °C	Spannungsverlust per km in V	Absorb. Effekt per km PS	Temperaturerhöhung in °C	Spannungsverlust per km in V	Absorb. Effekt per km PS	Temperaturerhöhung in °C	Spannungsverlust per km in V	Absorb. Effekt per km PS	Temperaturerhöhung in °C	Spannungsverlust per km in V	Absorb. Effekt per km PS	Temperaturerhöhung in °C
6	59,6	8,0	38	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7	43,4	5,8	24	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	33,1	4,5	16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9	25,8	3,5	11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	21,3	2,9	8	42,7	11,5	33	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11	17,7	2,4	6	35,3	9,5	25	—	—	—	—	—	—	—	—	—
12	14,7	2,0	5	29,4	8,0	19	—	—	—	—	—	—	—	—	—
13	12,5	1,7	4	25,4	6,8	15	36,8	15,0	34	—	—	—	—	—	—
14	11,0	1,5	3	22,1	5,9	12	31,9	13,0	27	—	—	—	—	—	—
15	9,6	1,3	2	18,8	5,1	10	27,0	11,0	22	36,8	20,0	39	—	—	—
16	8,1	1,1	2	16,5	4,5	8	24,5	10,0	18	33,1	18,0	32	—	—	—
17	7,4	1,0	2	14,7	4,0	7	22,1	8,9	15	29,6	16,0	27	—	—	—
18	6,6	0,9	1	12,9	3,5	6	19,6	8,0	13	25,8	14,0	23	32,4	22,0	35
19	5,9	0,8	1	11,8	3,1	5	17,6	7,1	11	23,9	13,0	19	29,4	20,0	30
20	5,2	0,7	1	10,7	2,9	4	15,9	6,4	9	20,2	11,0	16	26,4	18,0	25
22	4,4	0,6	1	8,8	2,4	3	13,2	5,3	7	17,5	9,5	12	22,1	15,0	19
24	3,7	0,5	1	7,4	2,0	2	11,0	4,5	5	14,7	8,0	10	19,0	13,0	15
26	—	—	—	6,3	1,7	2	9,3	3,8	4	12,5	6,8	8	16,2	11,0	12
28	—	—	—	5,2	1,4	2	8,1	3,3	3	10,6	5,8	6	13,4	9,1	9
30	—	—	—	4,8	1,3	1	7,1	2,9	3	9,4	5,1	5	11,8	8,0	8
32	—	—	—	—	—	—	6,1	2,5	2	8,3	4,5	4	10,3	7,0	6
34	—	—	—	—	—	—	5,4	2,2	2	7,2	3,9	3	9,1	6,2	5
36	—	—	—	—	—	—	4,9	2,0	2	6,4	3,5	3	7,9	5,4	4
38	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5,9	3,2	2	7,4	5,0	4
40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6,6	4,5	3
45	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5,1	3,5	2
50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
55	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
60	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Durchmesser des Drahtes in mm	600 A			700 A			800 A			900 A			1000 A		
	Spannungsverlust per km in V	Absorb. Effekt per km PS	Temperaturerhöhung in °C	Spannungsverlust per km in V	Absorb. Effekt per km PS	Temperaturerhöhung in °C	Spannungsverlust per km in V	Absorb. Effekt per km PS	Temperaturerhöhung in °C	Spannungsverlust per km in V	Absorb. Effekt per km PS	Temperaturerhöhung in °C	Spannungsverlust per km in V	Absorb. Effekt per km PS	Temperaturerhöhung in °C
6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
13	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
14	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
17	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
19	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
20	31,9	26,0	37	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
22	25,7	21,0	28	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
24	22,1	18,0	21	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
26	18,4	15,0	17	22,1	21,0	24	—	—	—	—	—	—	—	—	—
28	16,0	13,0	13	18,9	18,0	18	—	23,0	24	—	—	—	—	—	—
30	13,5	11,0	11	16,9	16,0	15	21,1	20,0	20	21,2	26,0	25	23,5	32,0	30
32	12,3	10,0	9	13,7	13,0	12	18,4	18,0	16	18,8	23,0	20	20,6	28,0	25
34	10,7	8,7	8	12,6	12,0	10	16,5	16,0	13	16,4	20,0	17	18,4	25,0	21
36	9,7	7,9	6	11,5	11,0	9	14,7	14,0	11	14,7	18,0	14	16,2	22,0	18
38	8,7	7,1	5	10,5	10,0	7	11,0	12,0	9	13,1	16,0	12	14,6	20,0	15
40	7,8	6,4	5	9,2	8,8	6	10,1	11,0	8	12,2	15,0	10	13,2	18,0	12
45	6,3	5,1	3	7,2	6,9	4	8,3	9,1	6	9,0	11,0	7	10,3	14,0	9
50	5,0	4,1	2	5,9	5,6	3	6,7	7,3	4	7,6	9,3	5	8,1	11,0	6
55	—	—	—	4,9	4,7	2	5,6	6,1	3	6,3	7,7	4	7,1	9,5	5
60	—	—	—	—	—	—	4,7	5,1	2	5, 2	6,4	3	5,8	7,9	4

Gewichte von 1 qm Blech in Kilogramm.

Stärke in mm	Schweisseisen	Gusseisen	Gussstahl	Kupfer	Messing	Zink	Blei	Nickel
0,25	1,95	1,81	1,97	2,23	2,14	1,73	2,85	2,25
0,50	3,90	3,62	3,94	4,46	4,28	3,46	5,70	4,50
0,75	5,84	5,44	5,90	6,69	6,41	5,18	8,55	6,75
1	7,79	7,25	7,87	8,90	8,55	6,90	11,40	9,00
2	15,58	14,50	15,74	17,80	17,10	13,80	22,80	18,00
3	23,37	21,75	23,61	26,70	25,65	20,70	34,20	27,00
4	31,16	29,00	31,48	35,60	34,20	27,60	45,60	36,00
5	38,95	36,25	39,35	44,50	42,75	34,50	57,00	45,00
6	46,74	43,50	47,22	53,40	51,30	41,40	68,40	54,00
7	54,53	50,75	55,09	62,30	59,85	48,30	79,80	63,00
8	62,32	58,00	62,96	71,20	68,40	55,20	91,20	72,00
9	70,11	65,25	70,83	80,10	76,95	62,10	102,60	81,00
10	77,90	72,50	78,70	89,00	85,50	69,00	114,00	90,00

Tabelle der Aräometergrade nach Baumé bei 17,5° C. und der Volumgewichte.

Baumégrade	Volumgewicht	Baumégrade	Volumgewicht	Baumégrade	Volumgewicht	Baumégrade	Volumgewicht
0	1,0000	19	1,1487	38	1,3494	57	1,6349
1	1,0068	20	1,1578	39	1,3619	58	1,6533
2	1,0138	21	1,1670	40	1,3746	59	1,6721
3	1,0208	22	1,1763	41	1,3876	60	1,6914
4	1,0280	23	1,1858	42	1,4009	61	1,7111
5	1,0353	24	1,1955	43	1,4143	62	1,7313
6	1,0426	25	1,2053	44	1,4281	63	1,7520
7	1,0501	26	1,2153	45	1,4421	64	1,7731
8	1,0576	27	1,2254	46	1,4564	65	1,7948
9	1,0653	28	1,2357	47	1,4710	66	1,8171
10	1,0731	29	1,2462	48	1,4860	67	1,8398
11	1,0810	30	1,2569	49	1,5012	68	1,8632
12	1,0890	31	1,2677	50	1,5167	69	1,8871
13	1,0972	32	1,2788	51	1,5325	70	1,9117
14	1,1054	33	1,2901	52	1,5487	71	1,9370
15	1,1138	34	1,3015	53	1,5652	72	1,9629
16	1,1224	35	1,3131	54	1,5820		
17	1,1310	36	1,3250	55	1,5993		
18	1,1398	37	1,3370	56	1,6169		

Löslichkeits-Tabelle der in der Galvanotechnik gebräuchlichen chemischen Verbindungen.

	Löslich in 100 Gewichtsteilen Wasser von 10° C. Gew.-T.	100° C. Gew.-T.
Aluminiumchlorid	400	sehr lösl.
Aluminiumsulfat (auf wasserfreies Salz berechnet)	35	1130
Ammoniakalaun	9	422
Ammoniumchlorid (Salmiak)	33	73
Ammonium-Platinchlorid (Platinsalmiak)	0,65	1,25
Ammoniumsulfat	73,6	97,5
Arsenige Säure	4	9,5
Bleinitrat	48	139
Bleizucker	45,35	sehr lösl.
Borsäure	2,7	29
Cadmiumchlorid, kryst.	140	149
Cadmiumsulfat	95	80
Chromsäure	sehr lösl.	sehr lösl.
Cremor tartari	0,4	6,9
Eisenammonsulfat (auf wasserfreies Salz berechnet)	17	56,7 bei 75° C.
Eisenoxydulsulfat (Eisenvitriol)	61	333
Ferrocyankalium (gelbes Blutlaugensalz, Kaliumeisencyanür)	28	50
Goldchlorid (Chlorgold)	lösl.	lösl.
Goldcyanid	sehr lösl.	sehr lösl.
Kalium-Aluminiumsulfat (Kali-Alaun), kryst.	9,8	357,5
Kalium-Antimontartrat (Brechweinstein)	5,2	28 bei 75° C.
Kaliumbichromat	8,0	98
Kaliumbicarbonat	23	45 bei 70° C.
Kaliumcarbonat	109	156
Kaliumcyanid (Cyankalium)	lösl.	zersetzl.
Kaliumgoldcyanid	lösl.	lösl.
Kaliumkupfercyanid	94	154
Kalium-Natriumtartrat (Seignettesalz)	58	sehr lösl.
Kaliumnitrat	21,1	247
Kaliumpermanganat (Übermangansaures K.)	6,45	sehr lösl.
Kaliumsilbercyanid	12,5	100
Kaliumzinkcyanid	42	78,5
Kobalt-Ammonsulfat (auf wasserfreies Salz berechnet)	11,6	43,3 bei 75° C.

	Löslich in 100 Gewichtsteilen Wasser von	
	10° C.	100° C.
	Gew.-T.	Gew.-T.
Kobaltsulfat (auf wasserfreies Salz berechnet)	30,5	65,7 bei 70° C.
Kupferacetat (Grünspan), neutral	7,4	20
Kupferchlorid	lösl.	sehr lösl.
Kupfersulfat (Kupfervitriol), kryst.	37	203
Magnesiumsulfat (Bittersalz)	31,5	71,5
Natriumbichromat	108,5	163
Natriumkarbonat, wasserfrei (calc. Soda) .	12	45
„ (kryst. Soda)	40	540 bei 104° C.
Natriumchlorid (Kochsalz)	36	40,7 bei 102° C.
Natriumhydrat (Ätznatron)	96,1	213
Natriumhyposulfit, Natriumthiosulfat (wasserfreies Salz)	65	102 bei 60° C.
Natriumphosphat	20	150
Natriumpyrophosphat	6,8	93
Natriumsulfat (Glaubersalz)	9	42,5
Natriumsulfit (neutral), kryst.	25	100
Natriumbisulfit (Doppeltschwefligsaures N.)	sehr lösl.	sehr lösl.
Nickelchlorür, kryst.	50—66	sehr lösl.
Nickelammonsulfat (auf wasserfreies Salz berechnet)	3,2	28,6
Nickelnitrat (Salpetersaures Nickel), kryst. .	50	sehr lösl.
Nickelsulfat (auf wasserfreies Salz berechnet)	37,4	62 bei 70 C.
Platinchlorid	lösl.	sehr lösl.
Quecksilberchlorid (Sublimat)	6,57	54
Quecksilberoxydnitrat	zersetzl.	zersetzl.
Quecksilberoxydsulfat	„	„
Quecksilberoxydulnitrat	wenig lösl.	wenig lösl.
Quecksilberoxydulsulfat	sehr wenig lösl.	zersetzl.
Silbernitrat	122 bei 0° C. 227 bei 19,5° C.	714 bei 85° C. 1111 bei 110° C.
Schwefelleber (Schwefelkalium)	sehr lösl.	sehr lösl.
Wein(stein)säure	125,7	343,3
Zinkchlorid	300	sehr lösl.
Zinksulfat (Zinkvitriol) kryst.	138,2	653,6
Zinnchlorid	lösl.	lösl.
Zinnchlorür	271	zersetzl.
Zitronensäure	133	sehr lösl.

Metallgehalt der gebräuchlichsten Metallsalze.

Berechnet von **Friessner.**

Metallverbindung	Formel	Metall-gehalt in %
Ammoniumplatinchlorid	$(NH_4)_2PtCl_6$	43,91
Bleinitrat, kryst.	$Pb(NO_3)_2$	62,51
Bleiacetat (Bleizucker), kryst.	$Pb(C_2H_3O_2)_2 + 3H_2O$	54,57
Cuprocuprisulfit	$Cu_3(SO_3)_2 + 2H_2O$	49,10
Cupron (Kupferoxydul)	Cu_2O	88,79
Eisenvitriol (Eisenoxydulsulfat, kryst.)	$FeSO_4 + 7H_2O$	20,14
Eisenoxydulammonsulfat, kryst.	$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 + 6H_2O$	14,62
Goldchlorid (braun) technisch	$AuCl_3 + x\,aq.$	50—52
„ (orange) „	$AuCl_3 + x\,aq.$	48—49
Kobaltchlorür (Chlorkobalt)	$CoCl_2 + 6H_2O$	24,68
Kobaltsulfat, kryst.	$CoSO_4 + 7H_2O$	20,92
Kobaltammonsulfat, kryst.	$(NH_4)_2Co(SO_4)_2 + 6H_2O$	14,62
Kupferchlorid, kryst.	$CuCl_2 + 2H_2O$	37,07
Kupfercyankalium, kryst., technisch	$K_4Cu_2(CN)_6$	28,83
Kupferacetat, kryst. (Grünspan)	$Cu(C_2H_3O_2)_2 + H_2O$	31,87
Kupfercarbonat (Bergblau)	$2CuCO_3Cu(OH)_2$	55,20
Kupfervitriol (Kupfersulfat), kryst.	$CuSO_4 + 5H_2O$	25,40
Kupfercyanürcyanid (Cyankupfer)	$Cu_3(CN)_4 + 5H_2O$	56,50%
Kupferoxyd	CuO	79,83
Nickelcarbonat basisch (bei 100° getr.)	$NiCO_3 4NiO, 5H_2O$	57,87
Nickelammonsulfat, kryst.	$(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 + 6H_2O$	14,94
Nickelchlorid, kryst.	$NiCl_2 + 6H_2O$	24,63
Nickelchlorid, wasserfrei	$NiCl_2$	45,30
Nickelnitrat, kryst.	$Ni(NO_3)_2 + 6H_2O$	18,97
Nickeloxydulhydrat	$Ni(OH)_2 + H_2O$ (bei 100° getr.)	63,34
Nickeloxyd	Ni_2O_3	71,00
Nickelsulfat, kryst.	$NiSO_4 + 7H_2O$	22,01
Platinchlorid (Platinsalz)	$PtCl_4 + 5H_2O$	45,66
Quecksilberchlorid	$HgCl_2$	73,87
Quecksilberkaliumcyanid	$K_2Hg(CN)_4$	53,56
Quecksilberoxydulnitrat	$Hg_2(NO_3)_2$	79,36
Silberchlorid (Chlorsilber)	$AgCl$	68,20
Silbercyanid (Cyansilber)	$AgCN$	80,57
Silberkaliumcyanid, kryst.	$KAg(CN)_2$	54,20
Silbernitrat, kryst.	$AgNO_3$	64,98
Zinkchlorid	$ZnCl_2$	47,84
Zinkammoniumchlorid	$NH_4ZnCl_3 + 2H_2O$	28,98
Zinkcyanid (Cyanzink)	$Zn(CN)_2$	56,59
Zinkkaliumcyanid, kryst.	$K_2Zn(CN)_4$	26,35
Zinkcarbonat	$ZnCO_3Zn(OH)_2$	29,05
Zinksulfat (Zinkvitriol), kryst.	$ZnSO_4 + 7H_2O$	22,73
Zinnchlorür (Zinnsalz)	$SnCl_2 + 2H_2O$	52,45

Autoren-Register.



Alphabetisches Register.



Druckfehlerberichtigung.

Auf Seite	Zeile	von	lies:
Auf Seite 6,	11. Zeile	von unten	lies: Beachtung, statt Beobachtung.
„ „ 13,	1. „	„ „	„ den Kraftlinien, statt dem Kraftlinien.
„ „ 26,	7. „	„ oben	„ wie die Stromstärke, statt wie Stromstärke.
„ „ 35,	(Tabelle)		„ Stannum, statt Stannium.
„ „ 49,	7. Zeile	von oben	„ Hydroxyl, statt Hydroxyd.
„ „ 89,	7. „	„ unten	„ Induktion, statt Iuduktion.
„ „ 90,	11. „	„ oben	„ Instrumente, statt Instumente.
„ „ 103,	20. „	„ „	„ als die richtige, statt als das richtige.
„ „ 116,	3. „	„ „	„ qdm Warenfläche, statt dm Warenfläche.
„ „ 131,	2. „	„ unten	„ Fig. 50, statt Fig. 45.
„ „ 147,	6. „	„ oben	„ über den Bädern, statt über den Bändern.
„ „ 150,	14. „	„ „	„ gerieben, statt getrieben.
„ „ 160,	2. „	„ unten	„ anzeigt, statt erzeugt.
„ „ 184,	7. „	„ oben	„ Anwendung, statt Aufwendung.
„ „ 198,	2. „	„ unten	„ fordert, statt ordert.
„ „ 201,	3. „	„ „	„ Polierstähle, statt Polierstäbe.
„ „ 203,	2. „	„ „	„ durch, statt purch.
„ „ 205,	19. „	„ oben	„ es, statt e.
„ „ 205,	20. „	„ „	„ erst, statt er.
„ „ 205,	26. „	„ „	„ weiter, statt weite.
„ „ 224,	12. „	„ „	„ 29,3, statt 58,6.
„ „ 232,	24. „	„ „	„ Gegenstromes, statt Gegenstandes.
„ „ 234,	6. „	„ „	„ Dichte, statt Dicke.
„ „ 235,	13. „	„ „	„ Chlornickel, statt Chlornicke.
„ „ 266,	1. „	„ „	„ Ablagerung, statt Alagerung.
„ „ 269,	8. „	„ unten	„ verbundene, statt verbunde.
„ „ 280,	5. „	„ oben	„ Farbe, statt Stärke.
„ „ 284,	8. „	„ unten	„ in den Handel, statt in den Handeln.
„ „ 301,	1. „	„ „	„ Kupfercyanürcyanid, statt Kupfercyanürcynanid.
„ „ 306,	5. „	„ „	„ Lösung des Bisulfits, statt das Bisulfits.
„ „ 306,	17. „	„ oben	„ kohlensaurem statt kohlesaurem.
„ „ 310,	15. „	„ unten	„ sorglosen, statt sorgenlosen.
„ „ 434,	9. „	„ oben	„ Zinnniederschlag, statt Zinniederschlag.
„ „ 448,	3. „	„ unten	„ welche die, statt die welche.
„ „ 464,	1. „	„ „	„ Krayn, statt Kragn.
„ „ 479,	1. „	„ „	„ Wollbäuschchen, statt Wollbäuschschen.
„ „ 481,	19. „	„ oben	„ derselbe, statt desselbe.
„ „ 489,	6. „	„ unten	„ In ein, statt In in.
„ „ 550,	20. „	„ „	„ schwarz, statt gelb.

Buchdruckerei Julius Klinkhardt, Leipzig.